

Einfluss der Qualität von Rohstoffen auf die Schwankung
der Applikations- und Anwendungsparameter von
Wasserbasislacken

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereiches Chemie an der
Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von Diplom-Chemiker
Tin NGUYEN-TRUNG
aus Morschwiller-le-Bas (Frankreich)

Essen 2003

Einfluss der Qualität von Rohstoffen auf die Schwankung
der Applikations- und Anwendungsparameter von
Wasserbasislacken

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereiches Chemie an der
Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von Diplom-Chemiker
Tin NGUYEN-TRUNG
aus Morschwiller-le-Bas (Frankreich)

Essen 2003

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 2000 bis Juni 2003 an der Universität Duisburg-Essen unter Leitung von Herrn Professor Dr. Heinz Wilhelm Siesler und in Zusammenarbeit mit der Abteilung "Qualitätslenkung" der Firma DuPont Performance Coatings GmbH in Wuppertal (unter der Leitung von Herrn C. Voyé und Herrn Dr. M. Chilla) durchgeführt.

Referent	:	Prof. Dr. Heinz Wilhelm Siesler
Korreferent	:	Prof. Dr. Gerhard Peschel
Vorsitzende des Prüfungsausschusses:		Prof. Dr. P. Rademacher
Tag der mündlichen Prüfung	:	25. Februar 2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung Qualitätslenkung der Firma DuPont Performance Coatings GmbH (Wuppertal) und in der Sektion Molekül- und Polymerspektroskopie der Universität Essen durchgeführt. Die wissenschaftliche Betreuung lag bei Herrn Pr. Dr. H.W. Siesler, Institut für Physikalische Chemie, Universität GH Essen.

Herrn Prof. Dr. H.W. Siesler, Herrn C. Voyé und Herrn Dr. M. Chilla danke ich für die Bereitstellung des Themas und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich Herrn Pr. Dr. H. W. Siesler danken, für seine kontinuierliche Unterstützung, Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die Tatsache, dass er zu jedem möglichen und unmöglichen Zeitpunkt ein offenes Ohr für meine Probleme hatte. Er hat mir eine ausgezeichnete und breite Ausbildung in praktischer und theoretischer Hinsicht vermittelt und ich habe über die wissenschaftliche Seite hinaus durch Gespräche mit ihm viel gelernt.

Herrn Prof. Dr. G. Peschel danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Ganz herzlichen Dank an Herrn Voyé für die Ermöglichung dieser Doktorarbeit. Ohne sein Vertrauen und seine wertvollen Ratschläge würde es mir schwer fallen, diese Arbeit zu vollenden.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Chilla für seine Geduld und Bereitschaft. Er stand mir insbesondere zu Beginn meiner Arbeit stets zur Seite und unterstützte mich bei der Einführung in das neue Arbeitsgebiet.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern der Firma DuPont Performance Coatings GmbH für ihre Hilfe in jeder Hinsicht. Ich bedanke mich vom ganzen Herzen bei Andreas, Jürgen und Michael, die mich in den letzten drei Jahren ertragen müssen.

Ferner möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Pr. Dr. Siesler (Cheffgueny, Sven, Inna, Olga, Michael und Frau Deutschbein) bedanken, die mir durch Rat und Tat beim Anfertigen dieser Arbeit geholfen haben.

Weiterhin möchte ich meinen Eltern und meiner Freundin danken, die mir immer liebevoll zur Seite standen und mich unterstützt haben. Ohne ihre Liebe und Hilfe hätte ich die verschiedenen Schwierigkeit nicht meistern können.

Meinen allerherzlichsten Dank an Gott.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	1
I) Theoretische Grundlagen	4
1.1) Der Lack	4
1.1.1) Definition	4
1.1.2) Aufbau eines OEM	5
1.1.3) Lackbestandteile für die Rohstoffprüfung	6
1.2) Die Lackiermethode	7
1.2.1) Die Lackierkabine	8
1.2.2) Die Lackierautomat	8
1.3) Die Meßmethode	11
1.3.1) Das Fingerprint Analyse System	11
1.3.2) Der Fingerprint Scanner	13
1.4) Verschiedene analytische Methode	19
1.4.1) Chromatographie	19
- Gaschromatographie	18
- High Performance Liquid Chromatographie	20
1.4.2) Spektroskopie	23
- Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich	23
- Massenspektroskopie	25
- Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie	27

1.5) Die verwendeten spektroskopischen Methoden	29
1.5.1) Nahe-Infrarot-Spektroskopie	29
- Einleitung	29
- Lambert Beer'sches Gesetz	30
- Spektrometer	33
- FT-NIR Spektrometer NIRVIS	35
- Spektroskopische Größen	38
1.5.2) Raman-Spektroskopie	46
- Einleitung	46
- Raman-Effekt	46
- Auswahlregeln	48
- Spektrometer	49
1.5.3) MIR/ATR Spektroskopie	51
- Prinzip der Messung	51
- ATR-Einheit	54
 1.6) Chemometrie und Datenvorbehandlung	 55
1.6.1) Kalibration und Validation	56
1.6.2) Faktorielle Methoden	61
1.6.3) Datenvorbehandlung	67
 II) Ergebnisse	 78
2.1) FAS-Methode	78
2.1.1) Lackrezeptur	78
2.1.2) Lackierprogramm	80
2.1.3) Reproducibility & Repeatability Studie	85
2.1.4) Rohstoff-Prüfung	86
- Rohstoffeingang-Prüfung-Routine	86
- Viscalex-Einfluß	87

2.2) NIR-Methode	90
2.2.1) Daotan-Prüfung	91
- FAS-Ergebnisse	91
- NIR-spektroskopische Ergebnisse	95
2.2.2) PUR-Prüfung	107
- FAS-Ergebnisse	107
- NIR-spektroskopische Ergebnisse	110
2.2.3) Überprüfung der Ergebnisse	114
2.2.4) Diskussion	118
2.3) Raman-Methode	119
2.3.1) PUR-Prüfung	119
- FAS-Ergebnisse	119
- Raman-spektroskopische Ergebnisse	122
2.3.2) Diskussion	128
2.4) MIR/ATR- Methode	128
2.4.1) Prüfung der Nasslack	129
- FAS-Ergebnisse	129
- MIR/ATR-spektroskopische Ergebnisse	132
2.4.2) Diskussion	138
III) Zusammenfassung und Ausblick	139
Literaturverzeichnis	145
Anhänge	154

Einleitung

Der Qualitätsbegriff hat heute in allen Zweigen der Industrie einen extrem hohen Stellenwert. Dies gilt ganz besonders für die Automobilindustrie, in der die Anforderungen an die Qualität der Produkte laufend steigen. Das macht es auch verständlich, warum regelmässige, betriebssichere Kontrollen bezüglich der Qualität der Lackmaterialien durchgeführt werden, um das bestmögliche Produkt herstellen und liefern zu können.

Die Qualität eines Lackes hängt nicht nur von den Herstellungs- und Applikationsverfahren, sondern auch von der Qualität der Rohstoffe, die für diesen Lack eingesetzt werden, ab. Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich im Detail mit Untersuchungen, die den Einfluss einer schlechten Rohstoffqualität auf die Lackeigenschaften nachweisen und die erzielten Erkenntnisse als Grundlage zur Entwicklung analytischer Verfahren der Fehlerfrüherkennung nutzen sollen.

Ein Lack stellt eine komplexe Mischung mehrerer Bestandteile dar, die jeder für sich zum gesamten Eigenschaftsspektrum des fertigen Lackes beitragen. Daher spielen Schwankungen der Qualität dieser verschiedenen Rohstoffe eine wesentliche Rolle bei Variationen der Qualität des Fertigproduktes. Diese Schwankungen können durch die Auswertung verschiedener Applikationseigenschaften des Fertigproduktes, wie zum Beispiel die Läuferneigungs-, die Nadelstich- und die Kochergrenze, die Helligkeit, das Deckvermögen oder durch Strukturoberflächenmessungen nachgewiesen werden.

Zur Zeit gibt es aber noch keine schnelle, reproduzierbare Prüfmethode für die Qualitätsschwankungen der Rohstoffe, deren Ergebnisse eine Korrelation mit der Variation der Applikationseigenschaften erlauben.

Das Hauptziel der vorliegenden Doktorarbeit besteht darin, die Auswirkung der Schwankung der Rohstoff-Qualität auf die Lackeigenschaften mit einem analytischen Verfahren vorherzusagen. Diese Methode soll bestimmte Bedingungen erfüllen:

- die Ergebnisse dieser Prüfmethode sollen in weniger als zwei Tagen verfügbar sein.
- die Ergebnisse sollen zuverlässig und reproduzierbar sein.
- die Methode soll auf andere Werkslaboratorien leicht übertragbar sein.
- Die Methode soll kostengünstig sein.

Die Standard-Testmethode von DuPont Performance Coatings für die Rohstoffprüfung stützt sich zur Zeit auf klassische Spezifikationen (Bestätigung des pH-Wertes, der Viskosität, des Feststoffgehaltes, usw). Diese Eigenschaften werden nach festgelegten Prüfvorschriften gemessen und die Ergebnisse müssen den Sollwerten entsprechen. Auf diese Weise können die Rohstoff-Chargen als **in Ordnung** (i.O.) oder **nicht in Ordnung** (n.i.O.) sortiert werden. Ein Lack enthält aber viele Komponenten und die o.g. Methoden erlauben nicht, den Einfluß unterschiedlicher Bestandteile und Schwankungen der Rohmaterial-Qualität auf das Fertigprodukt zu prüfen. Außerdem haben die Spezifikationen der unterschiedlichen Rohstoffe nicht alle eine vergleichbare Aussagekraft: die pH-Messung einer Aminlösung sagt z.B. mehr aus, als die eines Harzes.

Um die Aussagekraft und die Bewertungskriterien zu verbessern, wurde das **Fingerprint Analyse System (FAS)**, eine vorbeugende Methode zur Qualitätssicherung, entwickelt. Mit dieser Methode werden nicht nur das Fertigprodukt geprüft, sondern auch die Rohstoff-Chargen. In der Tat werden die Applikationseigenschaften der Fertigprodukte gemessen und dank dieser Daten ist es möglich, die Qualität der Rohstoffe und des Lackes zu überprüfen. Ziel dieser Prüfung ist die Bestimmung einer Korrelation zwischen den mit der FAS-Auswertung erhaltenen Ergebnissen und den Ergebnissen aus der Produktionslinie. Mit der FAS-Methode kommen die Prüfbedingungen der Realität näher, die Methode ist aber sehr aufwendig und teuer: es muss ein Lack für jeden Rohstoff hergestellt und lackiert werden.

Zur Umgehung dieser verschiedenen Probleme, soll eine spektroskopische Prüfmethode eingesetzt werden. Nach einer Bestandsaufnahme der möglichen spektroskopischen Methoden wurden für diese Arbeit drei ausgewählt: die NIR-, die Raman- und die MIR/ATR (Abgewächte Totalreflexion)-Spektroskopie. Diese drei Methoden sollen mit Hilfe der Erstellung von Kalibration über chemometrische Auswerteverfahren bezüglich der Vorhersage quantitativer und qualitativer Ergebnisse der Lackeigenschaften getestet werden. Die Aussagekraft dieser Methoden wird dabei durch den Einsatz der FAS-Methode als Referenzverfahren wesentlich erhöht. Auf diese Weise könnten sowohl der Arbeitsaufwand als auch die Analysenkosten beträchtlich reduziert werden.

Zusammenfassend soll mit den FAS-Messungen und einer spektroskopischen Methode mit chemometrischem Auswerteverfahren eine neue und schnelle Prüfmethode entwickelt werden, die den Einfluss von Schwankungen der Rohmaterial-Qualität auf die Applikations- und Anwendungseigenschaften von Wasserbasislacken analysiert und zu einem möglichst frühen Zeitpunkt Fehlchargen von Rohstoffen erkennt. Für die Entwicklung einer derartigen Prüfmethode wurden nicht nur die Rohstoffe sondern auch die Nasslacke miteinbezogen.

I) Theoretische Grundlagen

1.1) Der Lack

1.1.1) Definition

Im modernen Sprachgebrauch bezeichnet der Begriff "Lack" nur eine äußere, sichtbare Schutzschicht und umschließt somit nicht alle Varianten der oberflächenschützenden organischen Überzüge. Entgegen verbreiteter Praxis sollte das Wort *Lack* nicht als Sammelbegriff für Beschichtungen jedweder Art verwendet werden, sondern für diesen Zweck, entsprechend der Definition in der DIN 55 945, die allgemeine Bezeichnung *Beschichtungsstoff* benutzt werden [1]. Aber aus Gründen der Bequemlichkeit werden *Lack* und *Beschichtungsstoff* in dieser Arbeit die gleiche Bedeutung haben.

Ein Lack muß vielfältige Aufgaben erfüllen :

- eine dekorative Funktion
- eine Schutzfunktion (z.B. gegen die Einflüsse der Witterung, des Wetters und der Korrosion)
- Spezialfunktionen, wie Brandschutz, Elektroisolierung usw.

Die Verwendungsbereiche sind zahlreich: Auto-, Holz-, Boots- und Möbellacke, Brandschutz-, Rostschutz-Systeme, Fassadenfarben, usw.

Ein Lack besteht im Allgemeinen aus den folgenden Bestandteilen:

- Bindemittel (Filmbildner)
- Lösemittel
- Additive
- Pigmente und Füllstoffe

1.1.2) Aufbau eines OEM (Original Equipment Manufacture)-Lacksystems

Die Zahl der Anforderungen, die an Lacküberzüge gestellt werden, sind oft so groß, daß es kaum gelingt, sie mit einem einzigen Beschichtungsstoff ausreichend zu erfüllen. Die Einschichtsysteme in der Lacktechnik sind aus diesem Grund eher eine Seltenheit. Das Zusammenspiel verschiedener Beschichtungsstoffe in mehrlagigen Beschichtungssystemen ermöglicht eine ausgewogene Kombination aller geforderten technologischen Eigenschaften. Die **Abbildung 1-01** zeigt schematisch, wie ein OEM-Lacksystem aufgebaut ist.

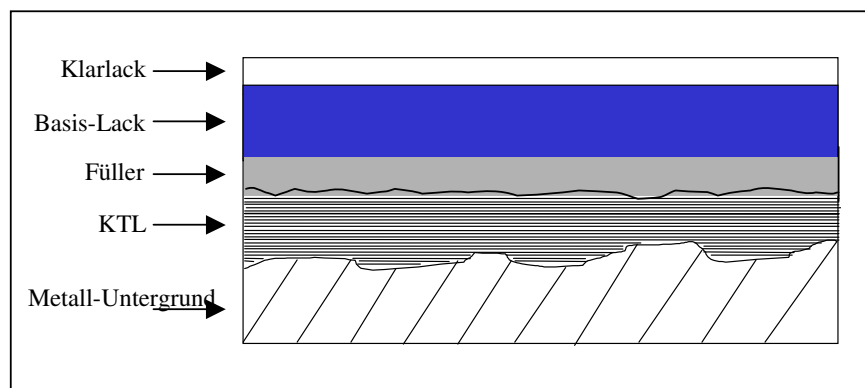


Abbildung 1-01: Schematischer Aufbau eines OEM-Lacksystems

Der **KTL** (kathodischer Elektrotauchlack) bietet im Autoserienbereich eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit. Für die KTL-Verfahren gilt das Prinzip, daß in dem Becken, in dem der wasserlösliche Elektrotauchlack enthalten ist, das zu lackierende Werkstück und eine Gegenelektrode an die entgegengesetzten Pole einer Gleichspannungsquelle angeschlossen werden. Der Transport der Lacktröpfchen zum Objekt erfolgt durch eine ständige Umwälzung des Lackmaterials im Tauchbecken.

Der **Füller** hat die Aufgabe, kleine Unebenheiten des Untergrundes auszufüllen, wie schon seine Bezeichnung vermuten läßt.

Der **Basis-Lack** entspricht der Schicht, die die größte Anzahl an geprüften Eigenschaften besitzt. Er gibt dem System die Farbe und kann von zwei verschiedenen Sorten sein: Wasserbasislack (WBL, mit Wasser als Hauptlösemittel) und konventioneller Basislack (mit nur organischen Lösemitteln).

Der **Klarlack** bildet die Schlußschicht eines Beschichtungssystems. Diese Schicht hat einerseits die Aufgabe den Basis-Lack zu schützen und darf andererseits die Eigenschaften des Basis-Lackes nicht modifizieren.

1.1.3) Lackbestandteile für die Rohstoffprüfung

In dieser Arbeit werden Wasserbasislacke hergestellt, d.h. Lacke mit Wasser als Hauptlösemittel und mit den folgenden hauptsächlichen Rohstoffen [2]:

- Daotan 1686 (polyestermodifiziertes Acrylatdispersion-Bindemittel)
- PUR 413 (Polyurethanharz)
- Viscalex HV 30 (saurer Acrylat-Verdicker)
- Maprenal MF 900 (Melaminharz)
- DMEA Lösung (basisches Amin)
- rotes (95049) und grünes (9231) Iriodin (Pigment)
- Butylglykol, n-Propanol, n-Butanol (Co-Lösemittel)

Daotan 1686 ist ein sprödes, schnell trocknendes Bindemittel, welches für eine gute Effektausrichtung entwickelt wurde. Ein Nachteil ist der negative Einfluß auf den Steinschlag. PUR 413 ist ein sehr weiches Harz und erzeugt flexible Filme. Diese Dispersion wird verwendet, um die Haftung, den Steinschlag und den Decklackstand zu verbessern. Allerdings reduziert PUR 413 die Härte.

Viscalex HV30 ist ein pH-abhängiger Verdicker im Lack und sorgt für ein strukturviskoses Fließverhalten. Der Verdickergehalt beträgt in Effektlacken (Metallic/Mica) ca 0,6-0,8% (fest) und bei Uniwasserbasislacken ca 0,3-0,5%.

Je höher der Verdickeranteil, desto höher ist auch die Stabilität des WBL (Wasserbasislack), jedoch sinkt dadurch der Festkörperanteil. Der pH-Wert sollte in Metallic/Mica Basislacken im Bereich von 7,6-8,0 liegen, damit eine gute Effektivität gegeben ist.

Das Melaminharz dient zur Steuerung von Applikationseigenschaften. Es macht den Lack klebriger und nasser. Allerdings verschlechtert seine Anwendung das Wolkigkeits-Phänomen und die Läuferneigungsgrenze.

1.2) **Die Lackiermethode**

Die Anwendung von Lacken in der Automobilindustrie erfolgt mit unterschiedlichen Applikations- und Verfahrenstechniken. Im Folgenden werden 3 wichtige Verfahren aufgezeigt:

- eine pneumatische Applikation mit einer SATA- oder DEVILLBISS-Pistole
- eine elektrostatische Applikation (ESTA) mit einem ECCOBELL- oder DÜRR-Glockensystem
- eine elektrostatisch unterstützte, pneumatische Applikation mit der KREMLIN-Pistole

Die elektrostatische Lackierung zeichnet sich gegenüber der pneumatischen Zerstäubung durch einen wesentlich höheren Auftragswirkungsgrad aus. Daraus resultieren neben verringerten Lösemittelemissionen auch deutliche Materialeinsparungen infolge des geringen Overspray-Anteils.

1.2.1) Lackierkabine [3]

Es handelt sich um eine Trockenabscheidungskabine der Firma Binks GmbH Deutschland. Die Absaugung der Luft erfolgt wahlweise von unten und/oder von hinten. Die Einstellung während der vorliegenden Arbeiten wurde so gewählt, daß sowohl die vordere als auch die hintere Luftklappe vollständig geöffnet sind.

Die Luftsinkgeschwindigkeit beträgt in dieser Einstellung 0,6 m/s bei einem umgesetzten Luftvolumen von 3250 l/min.

Die Kabine ist vollständig klimatisiert, d.h. sowohl die Temperatur als auch die Luftfeuchtigkeit können variiert werden. Die Wahl des Klimafensters hängt vom Außenklima ab. Die Klimateinstellung wurde während der gesamten Versuchsdauer auf 23°C Lufttemperatur und 63 % Luftfeuchtigkeit festgelegt.

1.2.2) Lackierautomat [4]

Um eine reproduzierbare und gleichmäßige Applikation zu erreichen, wurde der Herberts Lab-Application Robot (LAR) (**Abbildung 1-02**) benutzt. Dieser bietet die Möglichkeit, wahlweise mit rein pneumatischer Zerstäubung oder mit elektrostatischer Unterstützung zu arbeiten.



Abbildung 1-02: Herberts Lab-Application Robot

Die Tabelle 1 zeigt die verschiedenen Parameter, die für den LAR eingestellt werden können.

Tabelle 1: Veränderbare Lackierparameter des LAR

Parameter	Einstellmöglichkeit
Spritzfeldbreite (X)	10-940mm (10mm – Schritte)
Spritzfeldhöhe (Y)	10-740mm (10mm – Schritte)
Startpunkt (Y_{\max})	in 10mm – Schritten von Referenz
Vertikalsprung	10-90mm (10mm – Schritte)
Horizontalgeschwindigkeit	1-15m/min (1m/min – Schritte)
Zerstäuberluftdruck	0-6 bar (0,1 bar – Schritte)
Hornluftdruck	0-6 bar (0,1 bar – Schritte)
Abluftzeit zwischen den Zyklen	0-999s (1s – Schritte)
Spritzpistole	Position 1 oder 2
Lackausflußmenge	0-600ml/min (1ml – Schritte)
Hochspannung	0kV oder 80kV

Diese Parameter können in Programmen des Roboters gespeichert und bei Bedarf wieder aufgerufen werden. Die Programmierung erfolgt in 1 bis 7 Zyklen, wobei jeder Zyklus separat eingestellt wird (üblich sind zwei Zyklen).

Es ist möglich zwei Spritzpistolen gleichzeitig auf dem Automaten zu montieren, so daß ein zügiger Pistolenwechsel gewährleistet ist.

Die verwendete Pistole ist die konventionelle Kremlin KAV-Pistole "swirling fan", die wahlweise eine pneumatische oder elektrostatische Unterstützung erlaubt (**Abbildung 1-03**). Die Luftkappe ist aus der Baureihe KP3 und die eingesetzte Düse hat einen Durchmesser von 1,5 mm. In der Folge wird diese Pistole als ESTA-Kit bezeichnet, wenn die Hochspannung (80kV) zugeschaltet ist.

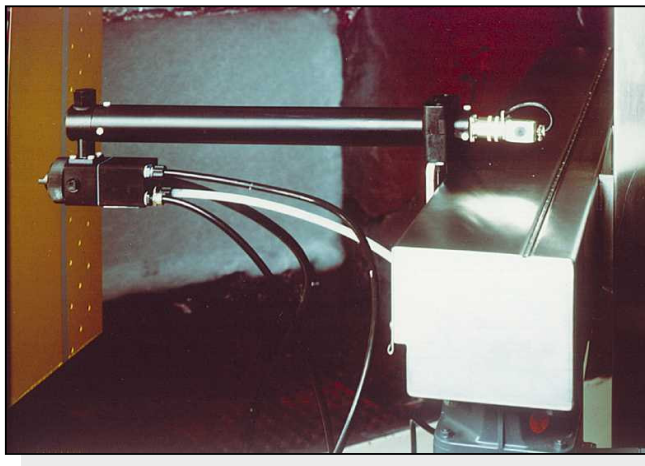


Abbildung 1-03: Kremlin Spritzpistole

Für die Fingerprint-Analyse wurde von Herberts ein spezielles Prüfblech entwickelt, das definierte Anforderungen bezüglich Abmessungen, Oberflächenstruktur und Beschichtungsqualität erfüllt. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur solche Fingerprintbleche mit einem Basislack-Keil verwendet. Der Keil erlaubt, genau zu bestimmen, ab welchen Schichtdicken die Störungen (wie Läuferrneigung, Nadelstiche, Kocher) sichtbar werden. Dafür wird das Fingerprintblech in zwei Spritzgängen (der Unterschied zwischen den zwei Zyklen ist der Spritzfeldhöhe-Wert Y) lackiert. Während der Endablufzeit wird das Blech aufgehängt. Damit soll der Ablauf des Lackes die Erzielung eines Basislack-Keiles gewährleisten. Anschließend wird der Klarlack lackiert (**Abbildung 1-04**).

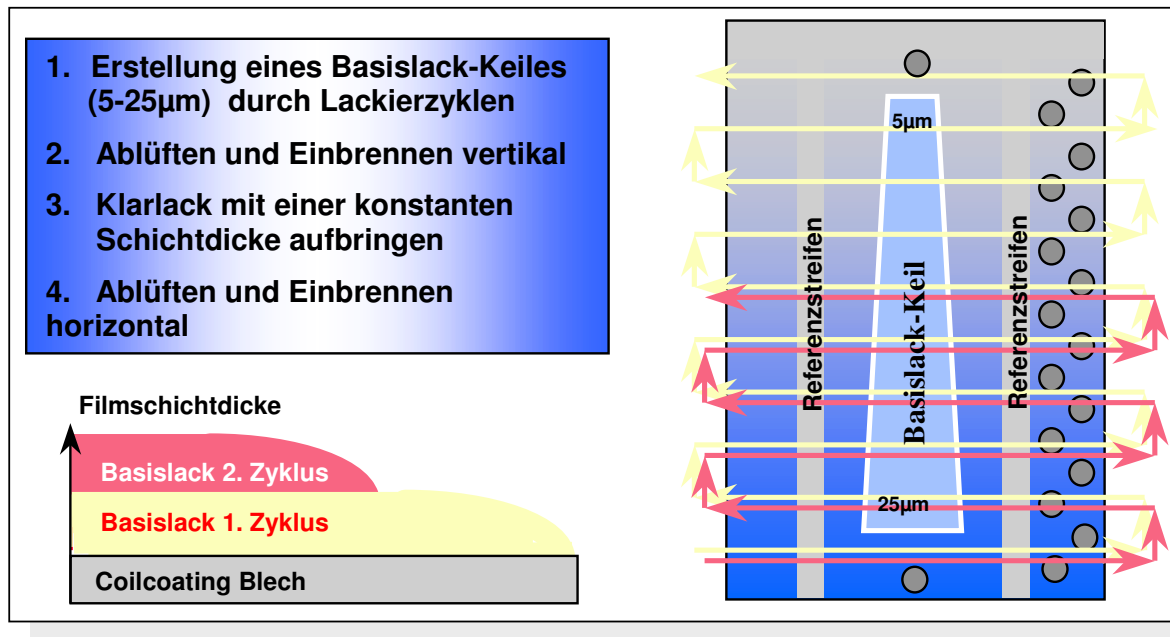


Abbildung 1-04: Beispiel der Vorbereitung eines Fingerprintbleches mit einem Basislack-Keil

1.3) Die Meßmethode

1.3.1) Das Fingerprint Analyse System (FAS) [5]

Die Applikation von Lacken in der Automobilindustrie erfolgt in unterschiedlichen Lackieranlagen unter Einsatz verschiedener Applikations- und Verfahrenstechniken. Um qualitativ hochwertige Lackiererergebnisse bei angemessener Produktivität zu erzielen, müssen Lackmaterial und Applikationsprozeß optimal aufeinander abgestimmt werden. Hierzu fehlte es bislang an einer einfachen Methode, mit der bereits im Vorfeld zu einem Linieneinsatz die Wechselwirkungen zwischen Lackeigenschaften und Applikationsbedingungen simuliert und objektiv bewertet werden können.

Mit der Entwicklung des Herberts Fingerprint Analyse Systems ist es gelungen, eine Methode zur frühzeitigen Prognose der Prozeßeigenschaften von Lacksystemen zu realisieren. Die Methode basiert auf der Erfahrung, daß die Schichtdicke einer Lackierung eine zentrale Steuergröße im Applikationsprozeß darstellt, von der wesentliche Lackeigenschaften direkt oder indirekt abhängen.

Die Idee war, diese Abhängigkeit in Form einer Korrelation von statistisch gemessenen Oberflächeneigenschaften und Schichtdicken zu analysieren (**Abbildung 1-05**).

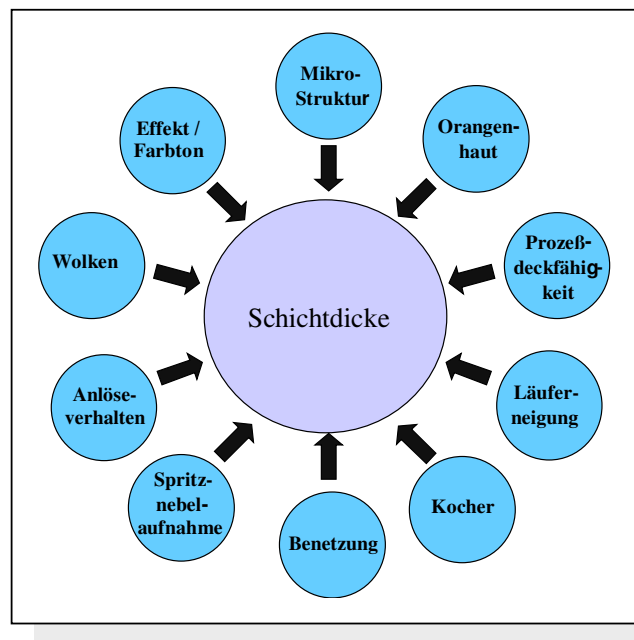


Abbildung 1-05: Prozeßabhängige Lackeigenschaften in Relation zur Schichtdicke

Das Ergebnis einer solchen Analyse wird "Fingerprint" genannt, da sich für jeden Lack sehr individuelle statistische Verteilungen der gemessenen Werte zeigen - vergleichbar mit der Individualität eines menschlichen Fingerabdruckes.

Das FAS macht das Zusammenwirken von Lack und Verarbeitungsprozeß meßbar und ermöglicht somit eine frühzeitige Prognose über die Prozeßeignung von Autoserienlacken.

Als Hilfsmittel für die Lackentwicklung und Applikationsprozeßanalyse liefert die Methode eine aussagefähige Basis für den Dialog zwischen Lackhersteller und Lackverarbeiter.

Da für die Simulation von Linienresultaten im Labormaßstab nur geringe Materialmengen benötigt werden, bietet das FAS eine einzigartige Möglichkeit, potentielle Prozeßrisiken bereits im Frühstadium der Produktentwicklung zu minimieren. Hierdurch lassen sich Zeit und Kosten einsparen.

1.3.2) Der Fingerprint Scanner

Der Herberts Fingerprint Scanner besteht aus einem Meßtisch und einer Steuereinheit. Die Bleche werden vollautomatisch vermessen. Mit dem DELTASCOPE MP30 (Schichtdicke), micro-metallic (Helligkeit), wave-scan plus (Oberflächenstrukturen), und dem X-Rite MA 68 II (Farbwerte) werden bis zu 2500 Meßwerte an 500 Meßstellen pro Blech erfaßt (**Abbildung 1-06**).



Abbildung 1-06: Fingerprint Scanner

Das Deltascope MP30-Gerät dient zur Bestimmung der Dicke von nichtmagnetischen Schichten oder Isolierschichten auf ferromagnetischen Untergründen: es funktioniert nach dem magnetisch-induktiven Verfahren. Das Meßprinzip beruht darauf, daß sich der magnetische Fluß zwischen einem Magneten und dem magnetischen Untergrund mit zunehmendem Abstand verringert [6].

Mit dem micro-metallic-Gerät ist es möglich, die Helligkeit der lackierten Bleche zu bestimmen. Die Prüfoberfläche wird unter einem Winkel von 45° beleuchtet und die Intensität des reflektierten Lichtes unter einem Winkel von 25° zum Glanzwinkel gemessen [7] (Abbildung 1-07).

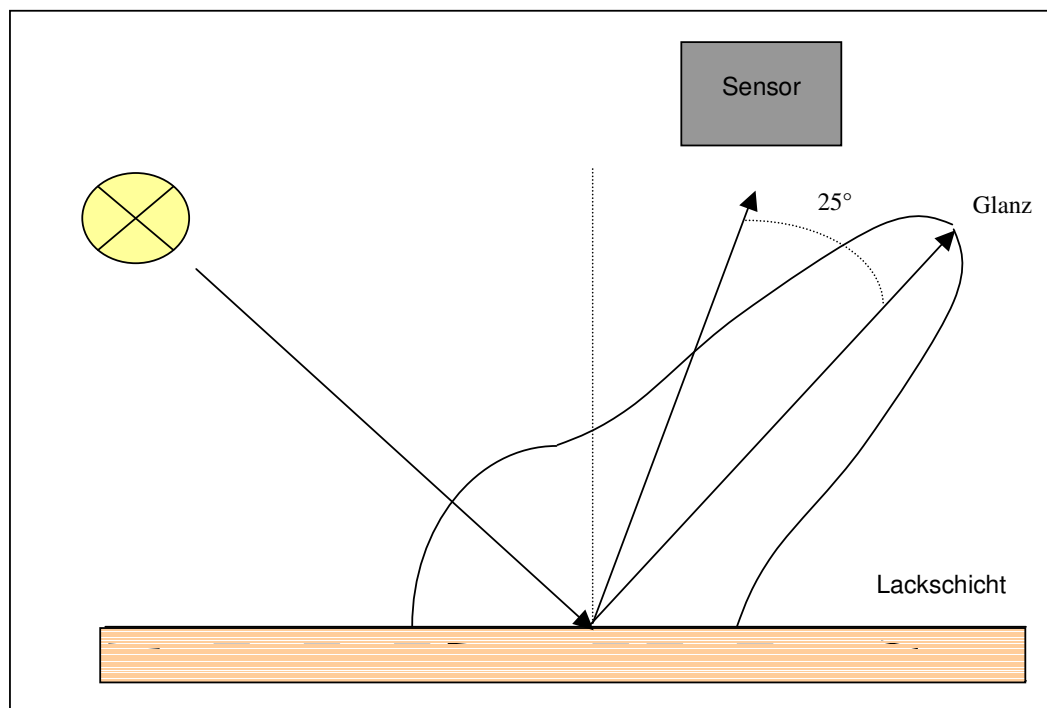


Abbildung 1-07: Winkelabhängige Lichtverteilung [8]

Der optische Eindruck einer Lackierung hängt nicht nur von Farbton und Glanz, sondern auch von der Glätte der Oberfläche ab. Ist die Welligkeit zu stark, spricht man oft von Orangenhautstruktur, welche allgemein als unschön empfunden wird. Ein Gerät zur Beurteilung von Oberflächenstrukturen ist das wave-scan plus der Firma BYK-Gardner [9]. Dieses Gerät beleuchtet die Probe mit einer Laser-Punktlichtquelle unter einem Winkel von 60° . Auf der Gegenseite befindet sich unter dem selben Winkel ein Detektor. Das Meßgerät wird über eine Strecke von 10 cm bewegt und 1250 Meßpunkte werden aufgenommen. Es entsteht ein optisches Profil der reflektierten Lichtintensität.

Das gemessene Helligkeitsprofil wird in einen Anteil für kurzwellige (0,1–0,6 mm) und einen Anteil für langwellige (0,6–10 mm) Strukturen aufgeteilt. Das menschliche Auge bezieht den Tiefeindruck der Strukturen aus den Helligkeitskontrasten. Diese Kontraste können durch die statistische Größe Varianz gut wiedergegeben werden. Im wave-scan werden zwei charakteristische Kennwerte ermittelt. Die Langwelligkeit (LW) ist die Varianz der Lichtintensität für Strukturen von 0,6–10 mm. Die Kurzwelligkeit (SW) ist die Varianz der Lichtintensität für Strukturen von 0,1–0,6 mm (**Abbildung 1-08**). Diese Werte sind dimensionslos und je niedriger und regelmäßiger sind sie, desto flacher ist die Oberfläche und desto besser ist die Filmstruktur.

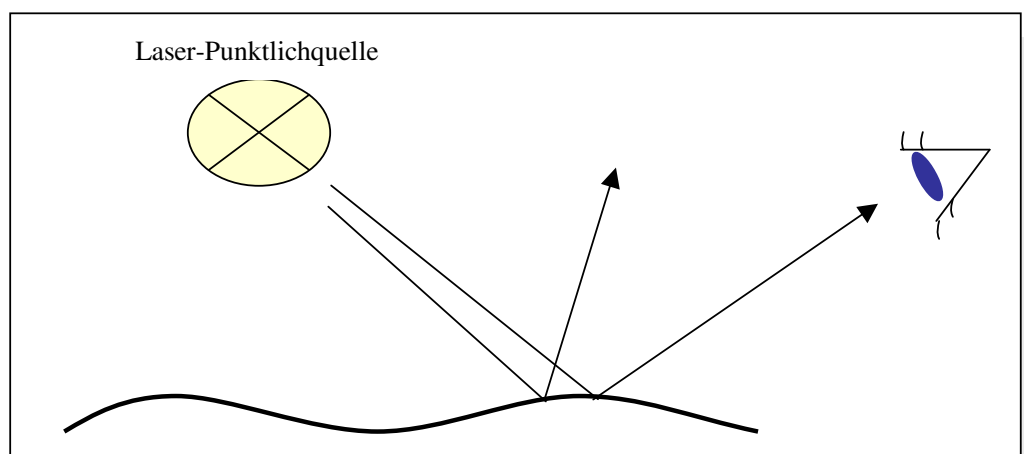


Abbildung 1-08: Reflexion an einer strukturierten Oberfläche

Das X-Rite MA 68 II-Gerät wird verwendet, um die Farbe zu bewerten. Dabei handelt es sich um ein Fünfwinkel-Spektralphotometer. Es sind Beobachtungswinkel zwischen 15° und 110° möglich. Diese Winkel haben eine Genauigkeit von $\pm 0,15^\circ$. Der Durchmesser der Meßfläche beträgt 12 mm. Die Beleuchtungsquelle ist eine gasgefüllte Wolframlampe, die eine Farbtemperatur von 4000 K besitzt. Im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 640 nm wird in 10 nm-Schritten und zwischen 640 und 700 nm wird in 20 nm-Schritten gemessen (**Abbildung 1-09**) [10].

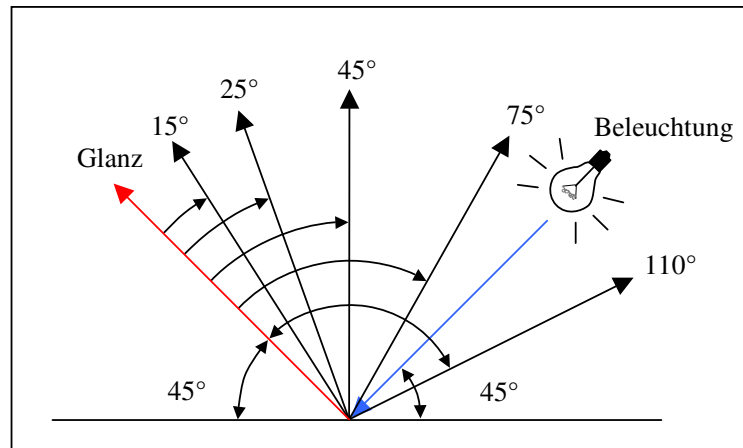


Abbildung 1-09: Betrachtungswinkel des X-Rite MA 68 II-Gerätes

Die Auswertung erfolgt mittels einer standardisierten Fingerprint-Chart [5], die aus dem Kontroll-, Helligkeits- und dem Appearance-Diagramm besteht (**Abbildung 1-10**). Das Kontrolldiagramm (a) enthält Informationen zur Schichtdicke und zum Oberflächenprofil: diese Chart erlaubt, einen Zusammenhang zwischen der Basislack- und Klarlackschichtdicke (basecoat- und clearcoat-thickness) und der Länge (in cm) des Fingerprintbleches zu erhalten. In diesem Diagramm ist es auch möglich, die Struktur des Klarlacks auf dem Referenzstreifen durch die long wave- und short wave-Auswertung zu prüfen. Diese Information zeigt, wie gut die Struktur der Klarlackschichtdicke ist. In der **Abbildung 1-10** gibt es zwischen 21 und 26 μm einen Peak, der einer Verschmutzung auf den Referenzstreifen entspricht.

Das Helligkeits-diagramm (b) zeigt die Korrelation zwischen der gemessenen Helligkeits- (bei 25°) und der Basecoat-Schichtdicke. Daraus lassen sich Rückschlüsse über die Effekt- und Farbtonstabilität ziehen. Im Appearance-diagramm (c) wird die Korrelation von long/short wave-Werten und Oberflächenstrukturen der Lackierung mit Schichtdicken-Daten dargestellt.

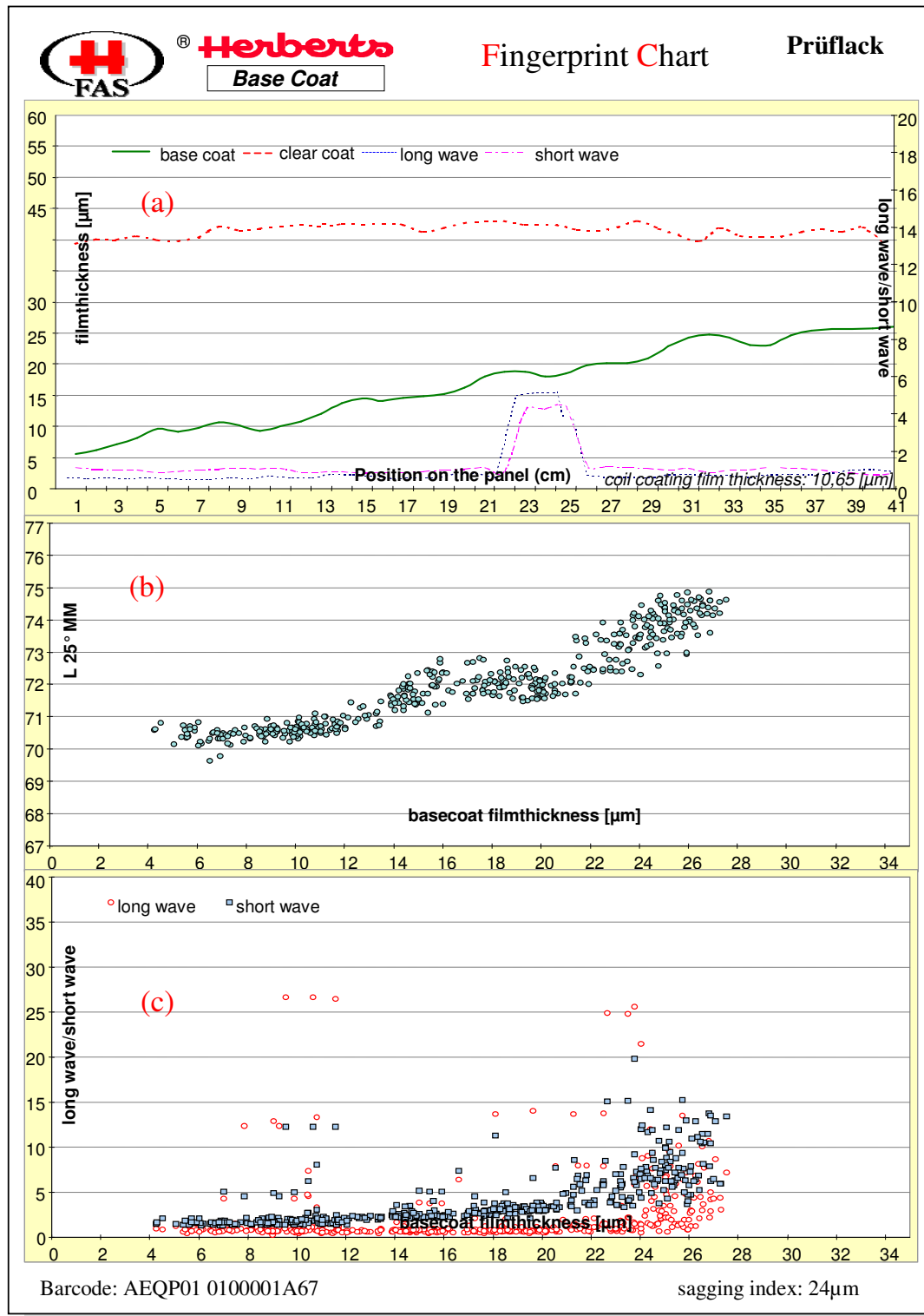


Abbildung 1-10: Beispielgraphik einer Auswertung mit dem FAS

1.4) Verschiedene analytische Methoden

1.4.1) Chromatographie

Gaschromatographie (GC) [11], [12], [13]

Die Entdeckung der Gaschromatographie wurde A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE [14], aufgrund ihrer Arbeit über die Theorie der Trennchromatographie im Jahre 1941 zuerkannt. Aber der Gedanke einer Verteilungs-Chromatographie mit einer gasförmigen mobilen Phase ist erst durch A.J.P. Martin und A.T. James experimentell verwirklicht worden [15].

Die chromatographischen Verfahren zählen zu den wirkungsvollsten Trennmethoden und sind darum auch für kleinste Substanzmengen anwendbar; selbst Substanzen im Promillbereich lassen sich noch nachweisen. Mit der Gaschromatographie lassen sich Stoffe, die bis max. 500°C gasförmig sind, trennen. Mit ihr ist sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Auswertung möglich. Die **Abbildung 1-11** zeigt das Funktionsbild eines typischen Gaschromatographen. Die Reihenfolge der nachfolgenden Abschnitte ergibt sich aus dem Weg des Trägergases durch die Apparatur.

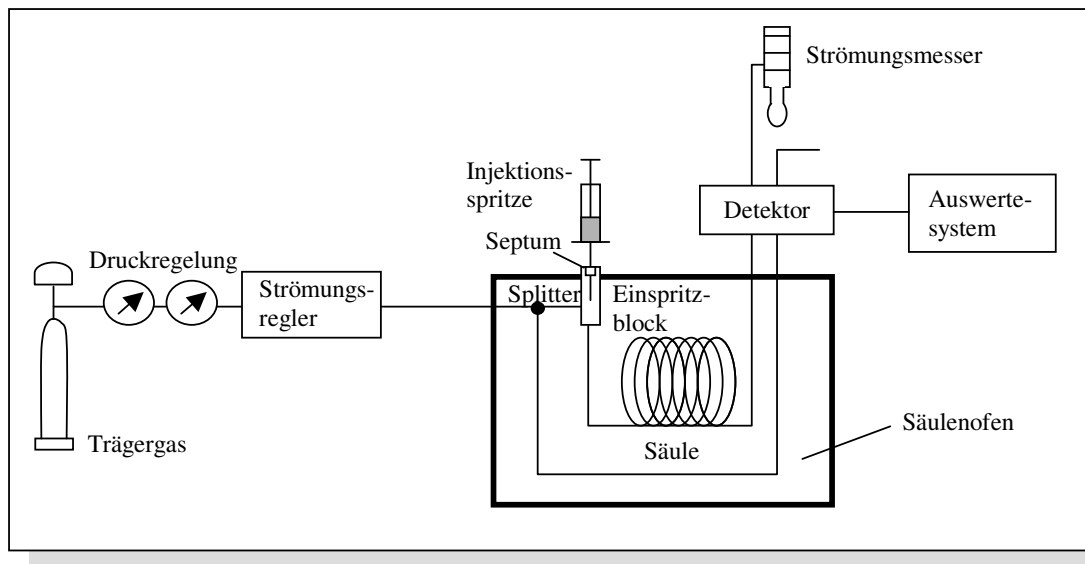


Abbildung 1-11: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen [16]

Es gibt vielfältige Arten der Chromatographie, z.B. die Papier-, Dünnschicht- und Gaschromatographie. Sie verfolgen alle den gleichen Zweck, nämlich schwer trennbare Stoffgemische in ihre Bestandteile zu zerlegen. Alle chromatographischen Trennprozesse laufen im Prinzip gleich ab. Es gibt zwei Phasen: die mobile und die stationäre Phase.

Die mobile Phase nimmt verschiedene Stoffe, von einem Startpunkt aus, auf einer Laufstrecke verschieden weit mit, weil sich einerseits die Stoffe verschieden gut in der mobilen Phase lösen und weil andererseits diese Stoffe von der stationären Phase unterschiedlich stark festgehalten werden (z.B. durch Adsorption).

Die stationäre Phase ist entweder ein festes Adsorptionsmittel (z.B. Kieselgel, Aktivkohle oder Aluminiumoxid) oder eine nichtflüchtige Flüssigkeit, die in der Trennsäule als dünne Schicht auf Körnern von ca. 3 mm Durchmesser aufgebracht ist. Sie sollte der Polarität des zu analysierenden Gases in etwa angepaßt sein. Die mobile Phase (meist He, N₂ oder H₂) ist unpolar und wenig reaktiv (Edelgas). Sie ist unabhängig vom zu analysierenden Gas.

Es wird eine kleine Probenmenge in die Einspritzkammer überführt und die Probe mit dem Trägergas (mobile Phase) durch die Trennsäule geleitet. Am anderen Ende registriert ein Detektor (Wärmeleitfähigkeitsdetektor *WLD*, Flammenionisationsdetektor *FID* oder Massenspektrometer) die austretenden Gase und gibt die Auswertung über einen Verstärker an einen Schreiber weiter, der das sogenannte Chromatogramm aufzeichnet.

Anhand des Chromatogrammes ist es nun möglich, die Stoffe und deren Konzentrationen zu ermitteln, soweit die Kalibrierdaten (Geschwindigkeit usw.) des Gaschromatographen bei den entsprechenden Bedingungen vorliegen.

High Performance Liquid Chromatographie (HPLC) [11], [17], [18], [19]

Die HPLC liefert wie die Gaschromatographie gute, schnelle und qualitativ sowie quantitativ auswertbare Chromatogramme. Der wichtige Unterschied zur Gaschromatographie besteht darin, daß die zu untersuchenden Prüfsubstanzen nicht verdampft werden müssen, sondern in einem Lösemittelstrom (mobile Phase) verteilt werden.

Die HPLC ist ein Verfahren der Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie. Sie stellt ein Trennverfahren dar, bei dem die Probenflüssigkeit mittels einer flüssigen Phase (Eluent) unter hohem Druck über die stationäre Phase (Trennsäule) transportiert wird.

Je nach Art der Wechselwirkung zwischen stationärer Phase, mobiler Phase und Probe sind in der Flüssigkeitschromatographie folgende Trennmechanismen möglich: Adsorptions-, Verteilungs-, Ionenaustausch-, Ausschluß- und Affinitätschromatographie.

Bei der HPLC finden hauptsächlich die Verfahren der Adsorptions- und Verteilungs-chromatographie Anwendung.

Bei der Adsorptionschromatographie werden die Probenmoleküle durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen reversibel an die stationäre Phase gebunden. Die Verweildauer der Substanzen an der stationären Phase ist aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkung mit der Oberfläche der stationären Phase unterschiedlich lang. So werden die Probestoffen voneinander getrennt.

Bei der Verteilungschromatographie wird die unterschiedliche Löslichkeit der zu trennenden Substanzen in den beiden Phasen ausgenutzt. In der Normalphasen-Verteilungs-Chromatographie ist die stationäre Phase polarer als die mobile Phase, in der Reversed-Phase (RP bzw. Umkehrphase)-Chromatographie ist die mobile Phase polarer als die stationäre Phase. Die stationäre Phase kann chemisch an ein Trägermaterial gebunden werden oder das Trägermaterial wird einfach mit der stationären Phase belegt. Die Reversed-Phase-Chromatographie wird vorwiegend bei unpolaren oder wenig polaren Substanzen angewendet.

In der HPLC unterscheidet man zwei Arbeitsweisen:

1. **isokratisch:** dabei bleibt die Zusammensetzung des Eluenten und die Fließmittelstärke während des Trennvorganges konstant.
2. **Gradientenelution:** der Eluent wird während des Trennvorganges variabel zusammengesetzt und die Fließmittelstärke erhöht.

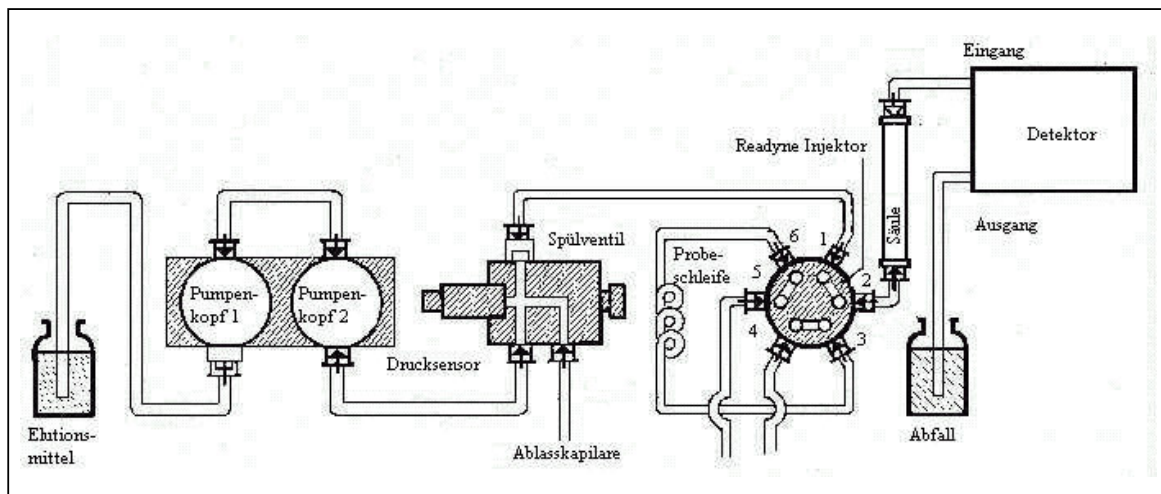


Abbildung 1-12: HPLC-System von Merck [20]

Ein HPLC-Gerät besteht aus 4 Hauptteilen: Pumpe, Einspritzsystem, Trennsäule und Detektor mit einem Auswertesystem (**Abbildung 1-12**). Die HPLC verwendet Trennpartikel mit Korngrößen von 3 bis 10 μm ; sie erreicht damit hohe Trennstufenzahlen, erfordert aber gleichzeitig die Überwindung eines relativ hohen Gegendruckes beim Transport der mobilen Phase durch die dünne Trennsäule (2-6 mm Durchmesser). Alle Teile müssen möglichst totvolumenfrei miteinander verbunden werden und druckstabil sein (bis ca. 300 bar).

Bei der Probenaufgabe wird die Probe zunächst drucklos in eine Probenschleife injiziert, die sich in einem 4-Wege-Ventil befindet. Durch Umschalten wird der Elutionsmittelstrom dann durch die Probenschleife geführt, wodurch die Probe in die Säule gelangt. Die analytische Trennsäule, meist aus Edelstahl, sollte thermostatisierbar sein. Zur Detektion werden UV/VIS-, Fluoreszenz-Spektrometer, RI-amprometrische und Leitfähigkeits-Detektoren mit Durchflußzellen verwendet.

1.4.2) Spektroskopie

Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren (UV/Vis) Bereich [11], [17]

Die UV/Vis-Spektroskopie ist ein Teilgebiet der Absorptionsspektroskopie, bei der die eingestrahlte Lichtenergie (UV/Vis) zu angeregten Zuständen der Elektronen in Molekülen und Atomen führt.

Manche Verbindungen (z.B. Chlorophyll) sind farbig. Dies bedeutet, daß ihre Moleküle sichtbares Licht absorbieren. Durch die Energie der absorbierten Strahlung werden die Moleküle angeregt. Dabei werden bei der UV/Vis-Spektroskopie die Elektronen auf ein energetisch höheres Niveau angehoben. Im Gegensatz zu den Spektren der Atome sind die Ergebnisse bei Molekülen keine Linienspektren, sondern Bandenspektren. Neben der Anregung von Elektronen kommt es auch zur Anregung von Schwingungen und Rotationen des Moleküls (siehe unten).

Die meisten Moleküle sind farblos. Die Energie des sichtbaren Lichtes reicht hier nicht aus, um ihre Elektronen anzuregen. Mit energiereicherer UV-Strahlung ist eine Anregung allerdings möglich.

Elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 780 nm bewirkt im menschlichen Auge einen Lichteindruck. Dieser kleine Teil des elektromagnetischen Spektrums wird daher als sichtbarer Bereich bezeichnet.

Weißes Licht (z.B. Sonnenlicht) läßt sich mit Hilfe eines Prismas in verschiedene Spektralfarben zerlegen (**Abbildung 1-13**). Dabei ist jeder Farbe ein bestimmter Wellenlängenbereich im Spektrum zugeordnet. Das Auge faßt mehrere Spektralfarben zu einer Mischfarbe zusammen. Alle Farben des Spektrums ergeben zusammen den Farbeindruck weiß.

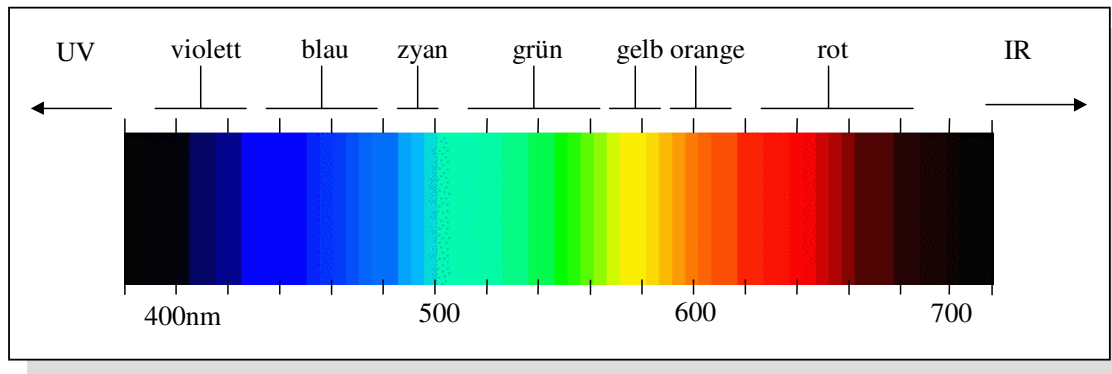


Abbildung 1-13: Spektralfarben von weißem Licht

Häufig entstehen Farben durch Absorption von Strahlung. Durch Strahlung bestimmter Wellenlängen werden dabei in Molekülen oder Ionen Elektronen in energetisch höhere Zustände angeregt. Dieser Teil der Strahlung wird von dem Stoff absorbiert. Der nicht-absorbierte Teil der Strahlung wird reflektiert oder durchgelassen. Der dabei entstehende Farbeindruck entspricht der Komplementärfarbe zur absorbierten Strahlung.

In einem Photometer ("Lichtmesser") kann gemessen werden, wie groß der Anteil der von einem Stoff absorbierten Strahlung ist. Im Monochromator des Photometers wird das Licht der Lampe nach Wellenlängen aufgespalten. Die Probe kann somit zeitlich nacheinander mit allen Wellenlängen des von der Lampe ausgestrahlten Lichts durchstrahlt werden und bei jeder Wellenlänge kann die Extinktion gemessen werden (**Abbildung 1-14**).

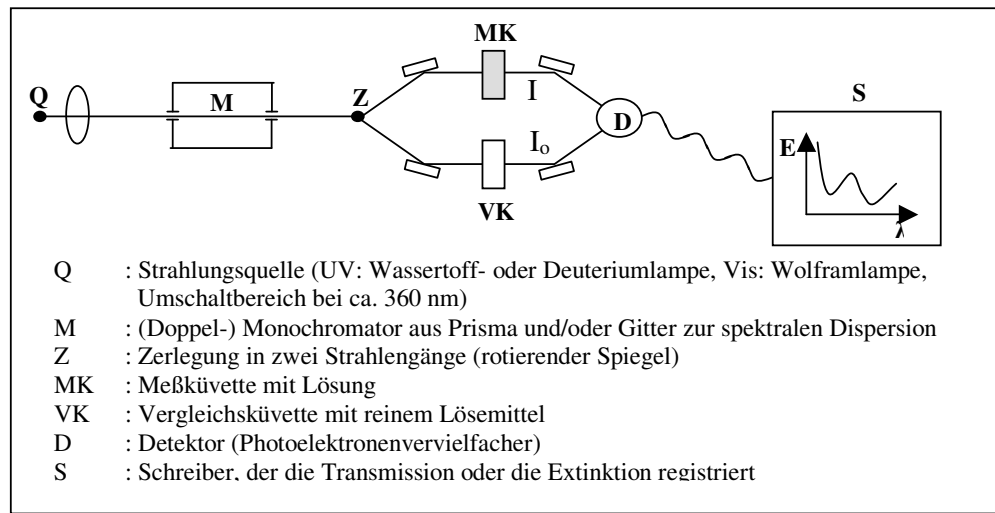


Abbildung 1-14: Schematische Darstellung eines UV/Vis-Spektrometers [11], [17]

Massenspektrometrie [21], [22], [23], [24]

Die Massenspektrometrie ist ein Verfahren zur Ermittlung von Aussagen über Massenspektren, absoluten Massen und relativen Häufigkeiten von Teilchen, speziell von Isotopen. Sie beruht auf der Eigenschaft elektrischer und magnetischer Felder, Ionen nach ihrer spezifischen Ladung (Quotient aus Ladung und Masse), ihrer kinetischen Energie und ihrem Impuls zu trennen. Als Analysengeräte werden Massenspektrographen beziehungsweise Massenspektrometer eingesetzt.

Das Massenspektrometer (**Abbildung 1-15**) ist ein Gerät zur genauen Bestimmung der Massen von Atomen und Molekülen, z.B. in einem Isotopengemisch.

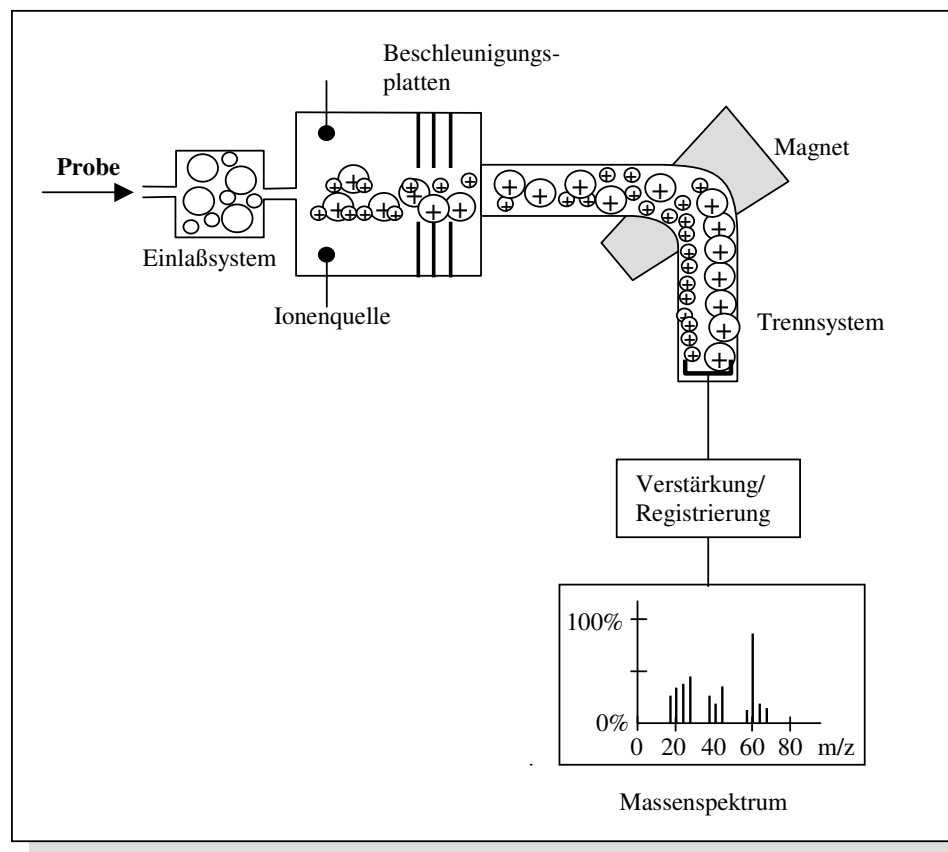


Abbildung 1-15: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers [16]

Zur Analyse wird eine Probe verdampft, sofern sie nicht bereits in der Gasphase vorliegt, und ihre Atome oder Moleküle werden in der Ionenquelle ionisiert und anschließend durch elektrostatische Felder beschleunigt. Ein ausgeblendeter, gebündelter Ionenstrahl wird durch Massen trennende Feldanordnungen (z.B. im Magnetfeld) derart aufgespalten, daß Ionen unterschiedlicher Masse z.B. auf verschiedene Stellen einer Photoplatte fokussiert werden. Die Maxima des so entstehenden Massenspektrums, das heißt die Häufigkeitsverteilung der Massen eines Teilchengemisches in Abhängigkeit von der Massenzahl, entsprechen den Stellen größter Schwärzung. Aus dem Ort der Schwärzungslinien können die Massen, aus dem Schwärzungsgrad die relativen Anteile der Komponenten bestimmt werden.

Außer den Feldanordnungen, die zur Massentrennung benutzt werden, enthalten alle Massenspektrographen eine Ionenquelle zur Erzeugung des Ionenstrahles, eine Ionennachweiseinrichtung (Detektor, z. B. Photoplatte) und ein Vakuumsystem, in dem die Ionen erzeugt und geführt werden.

Je nachdem, ob gleichzeitig mehrere verschiedene Massen nachgewiesen werden können oder nur eine einzige, spricht man von Massenspektrographen im engeren Sinn oder von Massenspektrometern.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Spektroskopie [16], [21], [25]

Der Begriff NMR-Spektroskopie leitet sich vom englischen Ausdruck *Nuclear Magnetic Resonance* = kernmagnetische Resonanz her und ist eines der wichtigsten spektroskopischen Verfahren zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Es wurde 1946 von den Nobelpreisträgern F. Bloch und E. M. Purcell entwickelt.

Jeder Atomkern hat eine Eigenrotation, den sogenannten Kernspin. Entsprechend den Elektronen besitzen auch die Nukleonen (Protonen und Neutronen) einen Spin. Dabei ist der Gesamtspin des Kerns die Resultierende des Spins aller Nukleonen und dieser wird Null wenn der Kern eine gerade Anzahl Nukleonen aufweist. Atome, deren Kerne eine ungerade Anzahl von Nukleonen aufweisen (z.B. Wasserstoff oder das C-13 Kohlenstoffisotop), besitzen einen Spin und zeigen deshalb ein durch den Kernspin hervorgerufenen magnetisches Moment. Nur sie sind für die NMR-Spektroskopie geeignet. Dieses magnetische Moment wird nun in Anwesenheit eines starken magnetischen Feldes entweder parallel oder antiparallel zum Feld ausgerichtet. Diese beiden Zustände entsprechen unterschiedlichen Energien: antiparallel hat eine höhere Energie als parallel. Kerne im unteren Energieniveau können nun durch Absorption elektromagnetischer Strahlung einer geeigneten Frequenz in den energetisch höheren Zustand übergehen. Diese Absorption kann gemessen werden.

Für die Untersuchung vor allem organischer Verbindungen durch Kernresonanzspektroskopie weitaus am wichtigsten ist der Kern des Wasserstoffes. Bei den meisten derartigen Spektren handelt es sich deshalb um Protonenresonanzspektren (PMR-Spektren). Die Spektren ergeben sich dadurch, daß gleichartige Kerne, die aber mit verschiedener Elektronendichte vorliegen (die sich aus einer verschiedenen chemischen Umgebung ergibt), bei unterschiedlichen Frequenzen absorbieren (sogenannte chemische Verschiebung). Dadurch ergibt jedes chemisch in spezifischer Weise gebundene Wasserstoffatom ein eigenes Signal, wobei die Signalfläche (im Spektrum zu ermitteln) der Anzahl dieser Wasserstoffatome proportional ist. Die einzelnen Wasserstoffatome im Molekül beeinflussen sich noch durch die Spin-Spin-Kopplung, sodaß die einzelnen Peaks im Spektrum zu Multipletts aufspalten. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur machen. Diese beiden Angaben bilden die Grundlage einer detaillierten Strukturanalyse des untersuchten Stoffes.

Ein NMR-Spektrometer besteht grundsätzlich aus einem Probenhalter, dem Magneten, einem oder mehreren Radiofrequenzsendern und dem Empfänger der Radiofrequenzen (**Abbildung 1-16**).

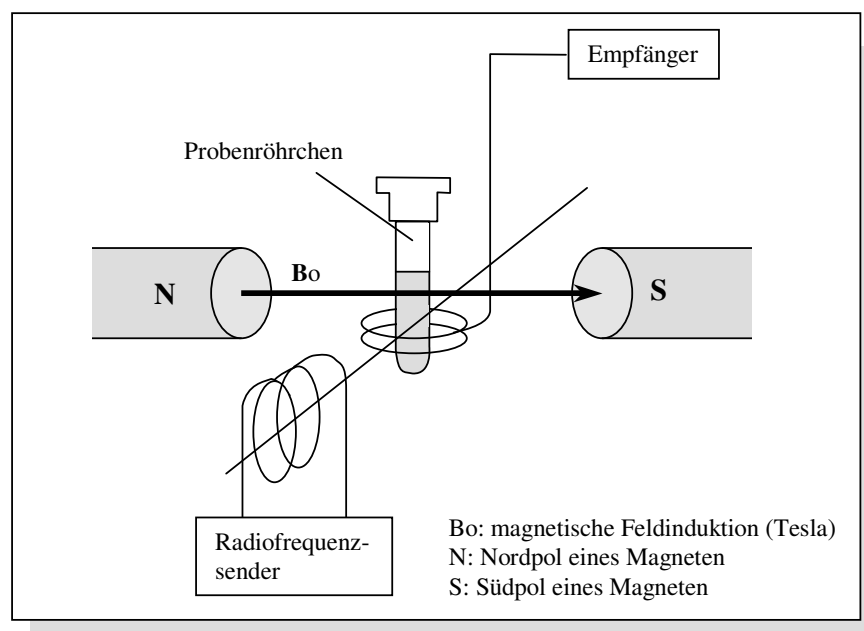


Abbildung 1-16: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers [16]

Die oben beschriebenen Methoden (chromatographische und spektroskopische) sind in der analytischen Chemie viel verwendete und effektive Verfahren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind sie aber nicht geeignet, weil sie die folgenden, wichtigen Bedingungen nicht erfüllen:

- keine Probevorbereitung
- zerstörungsfreie Untersuchung
- Lichtleiterkopplung
- routinemässiger Einsatz
- rasche Verfügbarkeit der Ergebnisse

Die chromatographischen Methoden sind zeitaufwendig und nicht zerstörungsfrei. Die UV/Vis-Spektroskopie besitzt nur Aussagekraft für gefärbte Proben bzw. ist nicht strukturselektiv. Eine massenspektrometrische Analyse ist ebenfalls zeitaufwendig und erfordert eine Zerstörung der Probe. Auch die NMR-Spektroskopie ist keine Routine-Methode.

Die o.g. Einschränkungen treffen allerdings nicht auf die drei schwingungsspektroskopischen Methoden (Mittel-Infrarot **MIR**, Nah-Infrarot **NIR** und Raman) zu. Im Folgenden werden die instrumentellen Grundlagen dieser Techniken kurz zusammengefasst.

1.5) Die verwendeten spektroskopischen Methoden

1.5.1) Nah-Infrarot (NIR)-Spektroskopie [26], [27]

Einleitung

Die Entdeckung des NIR-Bereiches kann auf die Arbeit mit Quecksilber-Thermometern von William Herschel im April 1800 zurückgeführt werden [28]. Aber die ersten NIR-Spektren wurden erst 1881 mit organischen Flüssigkeiten vermessen [29].

Der Wellenlängenbereich für das NIR erstreckt sich von 780 bis 2500 nm (12800 bis 4000 cm^{-1}). Die NIR-Spektroskopie ist ein Absorptionsverfahren.

Die Methode ist vor allem für die Charakterisierung von C-H, O-H und N-H Funktionalitäten von Bedeutung. Deren chemische Bindungen verhalten sich wie Oszillatoren, die mit unterschiedlichen Frequenzen in Abhängigkeit von ihrer Natur schwingen. Eine chemische Funktionalität kann Strahlung, deren Frequenz ihrer Schwingungsfrequenz entspricht, absorbieren: das Molekül geht von einem Grundzustand in einen angeregten Zustand über. Auch Strahlung, deren Frequenz ein Vielfaches der Grundschiwingung beträgt, kann absorbiert werden: im NIR-Bereich treten überwiegend Oberton- und Kombinationschwingungen der o.g. Gruppen auf. Im **Anhang 1** sind die Frequenzlagen und Zuordnungen charakteristischer Absorptionen im NIR-Bereich aufgeführt [30].

Seit ungefähr zehn Jahren wird die NIR-Spektroskopie in der chemischen Industrie weit verbreitet eingesetzt. Dafür gibt es verschiedene Gründe:

- die Ergebnisse sind rasch verfügbar und betriebssicher
- die Analysenkosten sind niedrig
- es ist nur eine geringe oder keine Probenvorbereitung erforderlich
- die Proben werden zerstörungsfrei untersucht (sie können wieder verwendet werden und es entfallen Lösemittelabfälle, die entsorgt werden müssen)
- die Benutzung von Lichtleitern ist möglich und erlaubt die Messung von Proben fernab vom Spektrometer.

Lambert-Beer'sches Gesetz

Die NIR-Spektroskopie ist vor allem eine quantitative Analysenmethode. Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes lassen sich die Komponenten eines Gemisches quantitativ bestimmen.

Bereits 1760 fand Lambert, daß die Abnahme der Strahlungsintensität bei ihrem Weg durch Materie proportional zur Konzentration des Stoffes erfolgt. Zerlegt man die absorbierende Probenschicht in differentielle Schichten der Dicke dx , kann dieser Sachverhalt durch Gleichung (1) beschrieben werden.

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha I \quad (\text{Gleichung 1})$$

I: Intensität [$\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]

α : Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]

Die Intensität an einer beliebigen Stelle $x = l$ wird durch Integration der Gleichung (1) in den Grenzen 0 bis l erhalten, wobei I_0 der Intensität der auf die Probe auffallenden Strahlung entspricht:

$$\int_{I=I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^l \alpha \cdot dx \quad (\text{Gleichung 2})$$

Es folgt die Grundform des Lambert'schen Gesetzes:

$$\ln I - \ln I_0 = - \alpha l \quad (\text{Gleichung 3})$$

Beer erkannte 1852 den gleichartigen Einfluß der Konzentration c , wie auch den der Küvettschichtdicke d , auf die Strahlungsabschwächung. Demnach hat eine 1-molare Lösung eines Stoffes in einer 1 cm dicken Schicht die gleiche absorbierende Wirkung wie eine 0,5 molare Lösung in einer 2 cm dicken Schicht. Damit ergibt sich das Lambert-Beer'sche Gesetz [6]:

$$\ln I - \ln I_0 = - \epsilon' \cdot c \cdot d \quad (\text{Gleichung 4})$$

Die übliche Schreibweise ist:

$$I = I_o \cdot e^{-\epsilon' \cdot c \cdot d} \quad \text{oder} \quad I = I_o \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad (\text{Gleichung 5})$$

I: durchgelassene Strahlungsintensität

I_o: einfallende Strahlungsintensität

ε': Extinktionskoeffizient (L·mol⁻¹·cm⁻¹)

ε: dekadischer Extinktionskoeffizient (L·mol⁻¹·cm⁻¹) wobei ε = 0,434·ε'

c: Konzentration (mol·L⁻¹)

d: Probenschichtdicke (cm)

Zum leichteren Umgang mit Gleichung 5 wurde die Absorbanz A eingeführt:

$$A = \log \frac{I_o}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gleichung 6})$$

Dadurch läßt sich mit additiven Größen rechnen, da mit Gleichung 6 der logarithmische Zusammenhang zwischen den Meßgrößen I und I_o mit der Konzentration c linearisiert wird.

Die Absorbanz A ist also der Konzentration direkt proportional.

Die Gleichung 6 beschreibt den Zusammenhang von drei veränderlichen Größen (A, c, d) und dem dekadischen Extinktionskoeffizienten ε. Bei quantitativen Messungen steht in der Regel die Konzentration c eines Stoffes in einem Mehrkomponentengemisch im Mittelpunkt des Interesses. Alle weiteren Größen müssen also bekannt sein oder über eine Kalibrierung ermittelt werden [26], [32].

Die NIR-Spektroskopie ist heute mit ihrem hohen Informationsgehalt und der Vielfalt der Probenpräsentationen sowie in Kombination mit chemometrischen Auswertemethoden, eine der wichtigsten Analysemethoden der industriellen analytischen Chemie.

Spektrometer

Die NIR-Spektroskopie beruht auf der Absorption von Strahlung durch Materie. Das Meßprinzip kann auf folgende Weise unterteilt werden [33]:

- eine NIR-Quelle schickt polychromatische Strahlung auf eine dispergierende Vorrichtung (Monochromator), die die Strahlung in die einzelnen Frequenzen zerlegt.
- nach diesem Monochromator fällt die dispergierte Strahlung auf die Probe.
- prinzipiell gibt es 2 Meßverfahren: Reflexion oder Transmission, je nachdem ob die Strahlung zurückgeworfen oder durchgelassen wird.
- ein Detektor nimmt die reflektierte oder durchgelassene Strahlung auf und verwandelt sie in ein Signal \Rightarrow das NIR-Spektrum wird erzeugt.

Als Monochromator wird in klassischen NIR-Spektrometern meist ein Gitter eingesetzt. Alternativ besteht die Möglichkeit die polychromatische Strahlung ohne Monochromator in einem Interferometer zu verarbeiten. Das vorerst erhaltene Interferogramm (siehe unten) wird dann mit Hilfe der Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet.

Die Fourier-Transformation (FT) ist eine universelle mathematische Methode, die in der Mathematik, Physik und Technik Anwendung findet, beispielsweise für numerische Methoden, für die Signalverarbeitung, die Kommunikation oder in Instrumenten. Sie beruht auf folgendem Prinzip: eine periodische oder nichtperiodische mathematische Funktion $f(x)$ kann durch die Aufsummierung oder Integration von Sinus- und Cosinus-Funktionen beschrieben werden [34]. Die mathematische Formulierung der FT ist:

$$F(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \exp(i2\pi xs) dx \quad (\text{Gleichung 7})$$

und die inverse FT ist:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(s) \exp(i2\pi xs) ds \quad (\text{Gleichung 8})$$

In der FTIR/FTNIR Spektroskopie stellen s den Spiegelweg und x die Wellenzahl dar (Gleichungen 7 & 8).

Die FT-Spektroskopie basiert auf der Interferenz elektromagnetischer Wellen. Durch eine orts-(bzw. zeit-)abhängige Phasenverschiebung der interferierenden Wellen wird ein Interferogramm erzeugt. Dieses wird anschließend mit Hilfe des Computers in ein Spektrum umgerechnet. Die Entwicklung von FT-Spektrometern begann vor ca. hundert Jahren mit dem Zweistrahl-Interferometer von Michelson.

Die **Abbildung 1-17** zeigt das optische Schema eines Michelson-Interferometers.

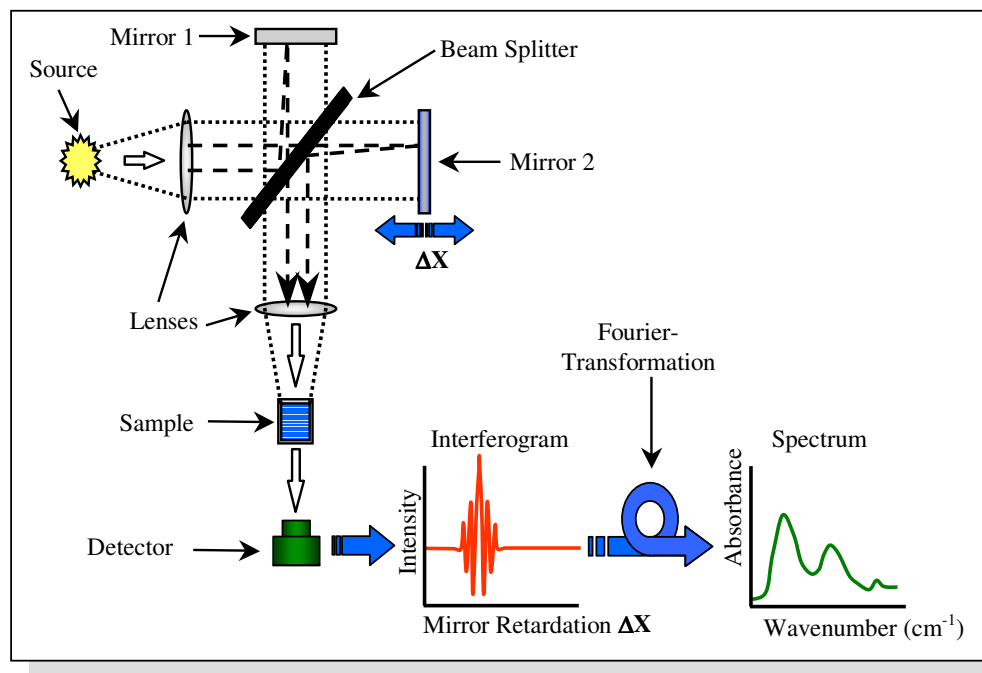


Abbildung 1-17: Optisches Schema eines Michelson-Interferometers [26], [16], [35]

Ausgehend von der Quelle trifft die Strahlung auf den Strahlenteiler, und wird in zwei Teilstrahlen mit gleicher Intensität aufgeteilt. Beide Teilstrahlen werden von zwei zueinander senkrecht stehenden Spiegeln reflektiert, wobei der eine Spiegel in Richtung der optischen Achse bewegt werden kann. Die Weglänge des bewegten Spiegels wird als Retardation bezeichnet. Die Teilstrahlen werden dann vom Strahlenteiler wieder teilweise reflektiert und durchgelassen und interferieren miteinander.

Die vom Detektor nach Wechselwirkung mit der Probe gemessene Intensität ist als Folge der konstruktiven und destruktiven Interferenz abhängig von der optischen Wegdifferenz der beiden Strahlen und kann über die FT in ein Spektrum umgerechnet werden.

FT-NIR Spektrometer NIRVIS

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das FT-NIR Spektrometer NIRVIS der Firma BÜHLER (jetzt BÜCHI) verwendet (**Abbildung 1-18 & 1-19**).

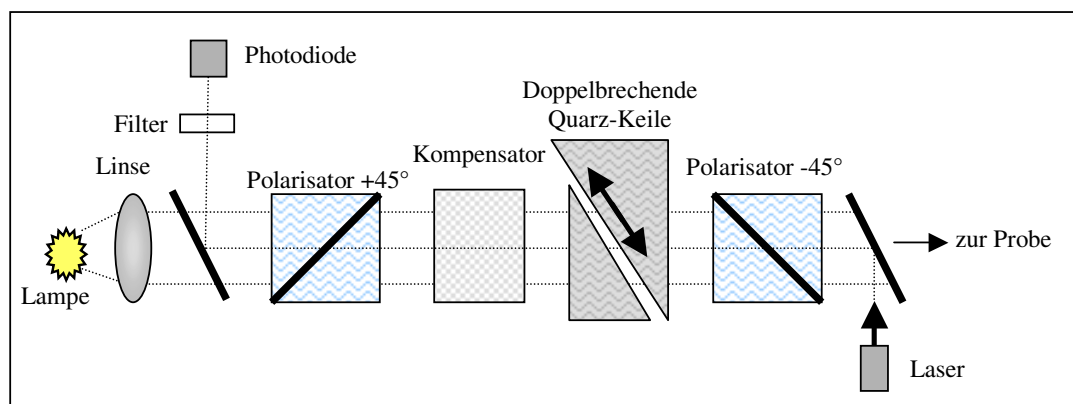


Abbildung 1-18: Optisches Schema des NIRVIS Polarisationsinterferometers [36]

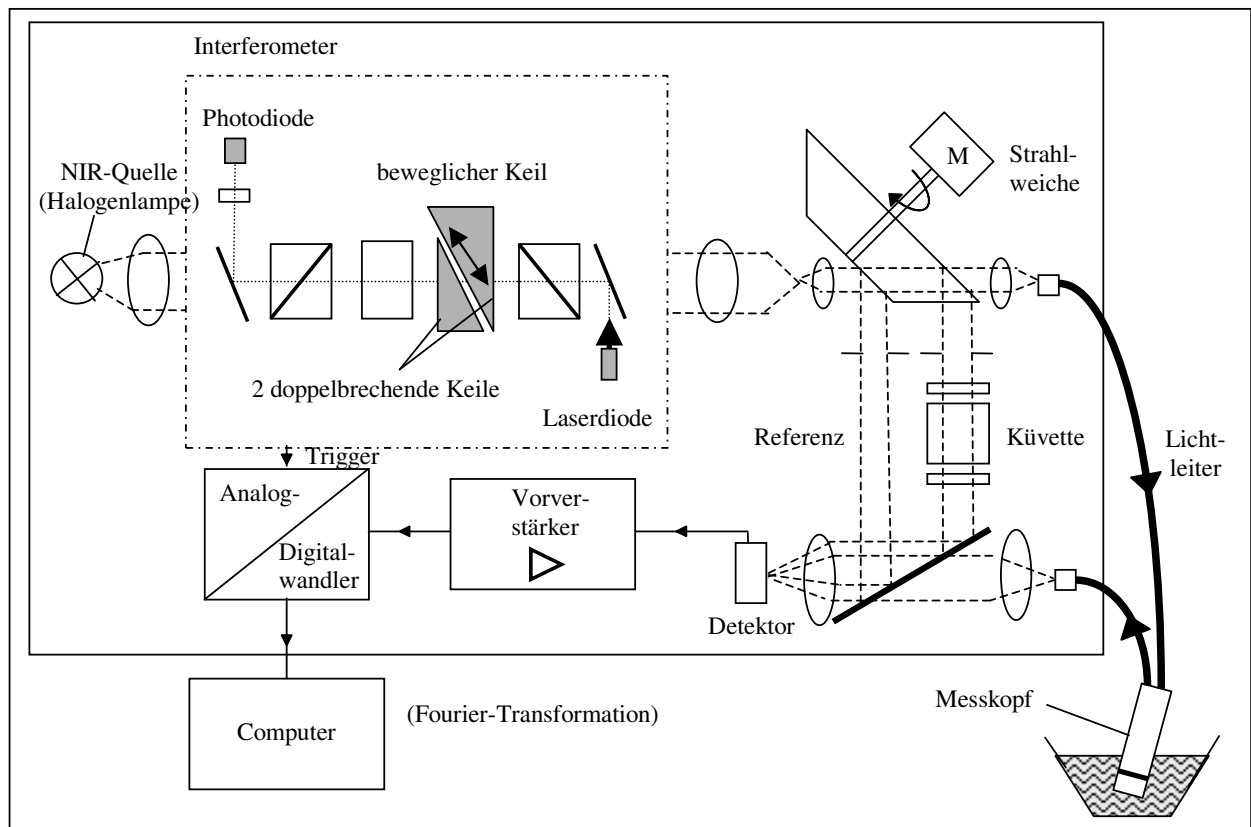


Abbildung 1-19: Gesamtansicht des NIRVIS FT-NIR Spektrometers [34]

Im Gegensatz zum Michelson-Interferometer ist dieses System ein Einstrahlpolarisationsinterferometer. Die Interferenz wird durch eine besondere physikalische Eigenschaft von kristallinem Quarz, die Doppelbrechung, ermöglicht.

Das Meßprinzip dieses FT-NIR-Spektrometers läßt sich auf folgende Weise zusammenfassen:

- die NIR-Quelle erzeugt ein polychromatisches Strahlenbündel, das in das Interferometer eingestrahlt wird.
- das Interferogramm wird durch die Bewegung eines der beiden doppelbrechenden Keile erzeugt.
- das aus dem Interferometer austretende Strahlenbündel wird von der Probe reflektiert oder durchstrahlt die Probe; Strahlung bestimmter Wellenlängen wird dabei absorbiert.

- das reflektierte oder durchgelassene Strahlenbündel trifft auf den NIR-Detektor.
- das Signal, das vom Detektor gemessen wird, ist ein Interferogramm. Dieses wird digitalisiert und an einen Computer, der die FT ausführt, weitergeleitet: das entsprechende NIR-Spektrum wird berechnet (Lichtintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge oder Wellenzahl).

Ein FT-NIR-Spektrometer bietet viele Vorteile:

- die Verschiebung des bewegten Spiegels oder eines Quarz-Keils kann mittels optischer Methoden exakt bestimmt werden. Dies geschieht z.B. unter Verwendung einer monochromatischen Lichtquelle (Laser). Das Interferogramm der Laserstrahlung ist eine Cosinusfunktion. Durch einfaches Abzählen der Nullpositionen der Cosinusfunktion können Distanzen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Diese Genauigkeit transformiert sich bei der im Computer durchgeführten inversen FT in die Wellenzahlsskala des Spektrums.
- sehr hohe Lichtintensitäten können das Interferometer passieren. Dies hat ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zur Folge.
- die Messung dauert nur wenige Sekunden.
- die Empfindlichkeit ist deutlich größer.

Diese Vorteile führen in der Praxis zu einer Überlegenheit der FT-Spektrometer gegenüber dispersiven Spektrometern.

Ein Nachteil der FT-Spektrometer ist, daß die auf Grund des optischen Prinzips ausgeführte Fourier-Transformation wieder "neutralisiert" werden muß. Dies geschieht in der Regel mathematisch im Computer durch die inverse FT. Angesichts der heute zur Verfügung stehenden leistungstarken Personal Computer stellt dies aber kein Problem mehr dar.

Spektroskopische Größen [27]

Die elektromagnetische Strahlung

Aus der Elektrizitätslehre ist bekannt, daß bewegte elektrische Ladungen magnetische Felder induzieren und daß Änderungen des magnetischen Flusses umgekehrt die Entstehung eines elektrischen Feldes bewirken. Schwingende elektrische Ladungen verursachen also eine periodische Änderung elektromagnetischer Felder, die sich als elektromagnetische Wellen geradlinig mit Lichtgeschwindigkeit im Raum ausbreiten. Je nach ihrer Erscheinungsform oder ihrer Wirkung auf die Materie und die menschlichen Sinnesorgane spricht man von verschiedenen Strahlungsarten (z.B.: Licht, Wärme, Röntgenstrahlen), die sich nur hinsichtlich der Wellenlänge bzw. der Schwingungsfrequenz voneinander unterscheiden, physikalisch aber wesensgleich sind. Der Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums umfaßt eine weite Skala und reicht von den Gamma-Strahlen bis zu den Radiowellen.

Die Wellenlänge

Die Meßgröße für die elektromagnetische Strahlung ist die Wellenlänge (λ). Die Wellenlängenskala wird üblicherweise in μm oder nm angegeben.

Die Frequenz

Sie ist definiert als die Anzahl der Schwingungen, die der oszillierende elektrische (oder magnetische) Vektor der Strahlung in der Zeiteinheit ausführt. Ihre Dimension ist eine reziproke Zeit, und sie wird in der Einheit Hertz (Schwingungen pro Sekunde) angegeben:

$$1\text{Hz}=1\text{s}^{-1}$$

(Gleichung 9)

Die Proportionalitätskonstante der Beziehung zwischen Frequenz und Wellenlänge einer Strahlung ist deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit, nämlich die Lichtgeschwindigkeit c mit der Dimension $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$\nu[\text{s}^{-1}] = \frac{c[\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]}{\lambda[\text{cm}]} \quad (\text{Gleichung 10})$$

Die Bedeutung der Schwingungsfrequenz ν als Meßgröße der Wellenbewegung des Lichtes liegt in ihrer direkten Beziehung zum Elementarvorgang der IR-Spektroskopie: der Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung und der Schwingungsbewegung der Atome im Molekülverband.

Die Wellenzahl

Speziell in der IR-Spektroskopie hat sich eine dritte Einheit durchsetzen können: die Wellenzahl $\tilde{\nu}$, der reziproke Wert der Wellenlänge.

$$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda[\text{cm}]} = \frac{1 \cdot 10^4}{\lambda[\mu\text{m}]} \quad (\text{Gleichung 11})$$

Ein wichtiges Argument für die Verwendung der Wellenzahl als Meßgröße ist die Proportionalität zur Frequenz ν des Lichtvektors. Diese steht zur Wellenzahl in folgender Beziehung:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \text{cm}^{-1} \quad (\text{Gleichung 12})$$

Die Strahlungsenergie

Um elektromagnetische Strahlung zu erzeugen, muß Energie in irgendeiner Form aufgewendet werden. Die elektromagnetische Strahlung ist ein Energieträger. Energie und Frequenz der Strahlung stehen in folgender Beziehung zueinander:

$$E[\text{Joule}] = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Gleichung 13})$$

Die Größe $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s ist das Planck'sche Wirkungsquantum und c ist die Lichtgeschwindigkeit ($c = 2,998 \cdot 10^8$ m·s⁻¹).

Strahlungsfrequenz und Energie sind demnach direkt proportional. Die Strahlungsarten im elektromagnetischen Gesamtspektrum sind nach deren Energie angeordnet: die kurzwellige Gamma-Strahlung ist sehr energiereich, während die langwellige IR-Strahlung energiearm ist.

Tritt eine elektromagnetische Welle in Wechselwirkung mit Materie, kann es zu einem Energieaustausch kommen, wobei Strahlungsenergie E in einer Materialprobe absorbiert wird. Diese Aufnahme von Strahlungsenergie wird Absorption genannt. In der Spektroskopie wird häufig der Begriff Durchlässigkeit (oder Transmission) verwendet, womit der von der Probe nicht absorbierte Anteil der eingedrungenen Strahlung gemeint ist. Die Durchlässigkeit oder die Transmission T ist definiert als:

$$T = \frac{I}{I_o} \quad \text{oder} \quad T(\%) = \frac{I}{I_o} \cdot 100(\%) \quad (\text{Gleichung 14})$$

Die Absorption bzw. die Durchlässigkeit sind sehr charakteristische, frequenzabhängige Eigenschaften jedes chemischen Stoffes. Deren Messung und Deutung sind Gegenstand der optischen Spektroskopie.

Schwingungen des Moleküls [37]

Elektromagnetische Strahlung kann mit dem Elektron als einer bewegten elektrischen Ladung in Wechselwirkung treten und dabei Energie abgeben. Nun kann aber eine schwingende oder rotierende Atomgruppe ebenfalls mit der Bewegung einer elektrischen Ladung verbunden sein und zwar dann, wenn die Ladungen der Atome in einem Molekül nicht symmetrisch verteilt sind oder wenn die Ladungsverteilung durch die Schwingungsbewegung der Atome

unsymmetrisch wird. Man spricht im Falle der Dipolmomente solcher Atomgruppen von Bindungsmomenten (**Abbildung 1-20**).

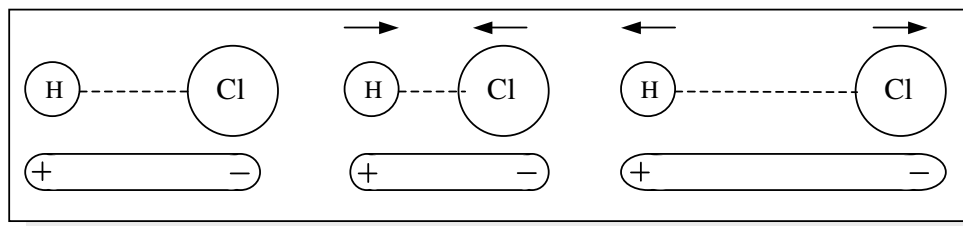


Abbildung 1-20: Schwingungsbeispiel für das HCl-Molekül

Die elektromagnetische Strahlung entsprechender Frequenz kann demzufolge dann mit einem Molekül in direkte Wechselwirkung treten, wenn mit der anzuregenden Schwingung der betreffenden Atomgruppe eine Dipolmomentänderung verbunden ist.

Moleküle, die kein Dipolmoment besitzen (z.B. H_2 , N_2 , O_2) sind daher nicht IR-aktiv. Aus verschiedenen Atomarten gebildete Moleküle sind dagegen stets in der Lage, mit infraroter Strahlung in Wechselwirkung zu treten. Wenn nicht von vornherein ein Dipolmoment vorhanden ist, dann werden zumindest diejenigen Schwingungen angeregt, bei denen durch asymmetrische Verlagerung der Ladungsschwerpunkte ein Dipolmoment entsteht. Schwingungen, mit denen keine Dipolmomentänderung verbunden ist, sind nicht anregbar; man bezeichnet sie als IR-inaktiv.

Die Anregung eines Moleküls zur Rotation bzw. der Übergang in einen Zustand höherer Rotationsenergie kann entsprechend auch nur dann erfolgen, wenn das Molekül als Ganzes ein Dipolmoment aufweist.

Normalschwingungen

Zweiatomige Moleküle können naturgemäß nur eine einzige Schwingungsbewegung ausführen. Dies ist eine gegenläufige Verschiebung der Atome in Valenzrichtung, wobei der Massenschwerpunkt in seiner Lage erhalten bleibt.

Die Anzahl der möglichen Schwingungsformen von mehratomigen Molekülen läßt sich folgendermaßen ableiten: jedes einzelne Atom kann Bewegungen in den drei Richtungen des Raumes ausführen, zu deren Beschreibung $3N$ Raumkoordinaten erforderlich sind, wenn N die Anzahl der Atome ist. Ein System von N Massenpunkten verfügt daher über $3N$ Bewegungsfreiheitsgrade.

Bei drei dieser Bewegungen (Translation) verschieben sich allerdings die Atome nicht relativ zueinander, sondern sie bewegen sich alle in derselben Richtung unter gleichzeitiger Veränderung der Lage des Massenschwerpunktes. Weitere drei Bewegungskombinationen führen zu einer Rotation um den Massenschwerpunkt, so daß die Zahl der eigentlichen Schwingungsfreiheitsgrade folgendermaßen zu ermitteln ist:

$$Z = 3 \cdot N - 6 \quad \text{(Gleichung 15a)}$$

Den linearen Molekülen kommen nur zwei Rotationsfreiheitsgrade zu, da die Rotation um die Molekülachse mit keiner Bewegung der Atome oder des Massenschwerpunktes verbunden ist. Dieser Molekültyp verfügt daher über einen Schwingungsfreiheitsgrad mehr:

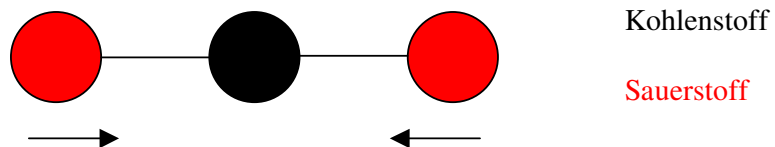
$$Z = 3 \cdot N - 5 \quad \text{(Gleichung 15b)}$$

Die auf diese Weise zu berechnende Gesamtzahl der Schwingungen eines Moleküls nennt man seine Normalschwingungen. Die tatsächlichen Bewegungen der Atome innerhalb des Molekülverbandes ergeben sich aus der Überlagerung dieser Normalschwingungen. Jeder Normalschwingung ist eine bestimmte Schwingungsfrequenz zugeordnet, wobei sich Schwingungen auch überlagern können.

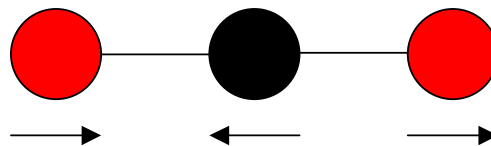
Beispiel

Ein dreiatomiges lineares Molekül (z.B.: Kohlendioxid) ist in der Lage vier Schwingungen auszuführen.

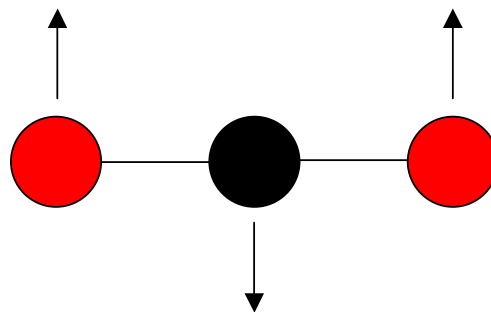
$$Z = 3 \cdot 3 - 5 = 4$$



Bei der 1. Schwingungsform bewegen sich die beiden O-Atome des Moleküls symmetrisch in Valenzrichtung zum Zentralatom hin. Ist die Masse der beiden Atome gleich, so fällt der Massenschwerpunkt mit dem Zentralatom zusammen. Dieses führt daher bei dieser Schwingungsform keine Bewegung aus. Da mit dieser symmetrischen Valenzschwingung keine Dipolmomentänderung verbunden ist, ist die Schwingung IR-inaktiv.

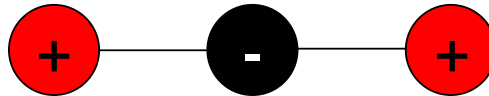


Bei der 2. Schwingungsform bewegen sich die beiden O-Atome gleichsinnig und damit antisymmetrisch in bezug auf das Zentralatom. Letzteres führt eine Gegenbewegung aus, womit der Massenschwerpunkt erhalten bleibt. Diese antisymmetrische Valenzschwingung ist IR-aktiv.



Bei der 3. Schwingungsform bewegen sich die Atome senkrecht zur Valenzrichtung und zwar die O-Atome gleichsinnig, das Zentralatom in der Gegenrichtung.

Diese Schwingung hat eine Veränderung des hier 180° betragenden Valenzwinkels zur Folge, weshalb dieser Schwingungstyp Deformationsschwingung genannt wird. Auch bei dieser Schwingung wird ein Dipolmoment induziert, die Schwingung ist deshalb IR-aktiv.



Die 4. Schwingung entspricht in ihrer Art völlig der 3. Schwingung, die Bewegungsrichtung ist lediglich um 90° gedreht. Während Schwingung 3 in der Papierebene erfolgt, bewegen sich die Atome bei Schwingung 4 senkrecht dazu. Da diese beiden Deformationsschwingungen durch verschiedene Raumkoordinaten zu beschreiben sind, sind sie grundsätzlich als zwei verschiedene Normalschwingungen anzusehen. Betrachtet man jedoch die Schwingungsform, so erkennt man, daß die Schwingungsfrequenz in beiden Fällen denselben Wert annehmen muß. Derartige, mit gleicher Frequenz erfolgende Schwingungen bezeichnet man als degeneriert oder entartet und gibt zusätzlich den Entartungsgrad an, womit die Zahl der gleichfrequenten Normalschwingungen gemeint ist. In diesem Fall handelt es sich um eine zweifach entartete Schwingung.

Normalschwingungen sind abhängig von drei Faktoren:

- Masse der schwingenden Teilchen
- Bindungskräfte
- Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schwingungen (Kopplung genannt); sie hängt von der Geometrie der Moleküle ab.

Die Frequenz ν eines harmonischen Oszillators kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Gleichung 16})$$

mit
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{Gleichung 17})$$

k : Kraftkonstante

μ : reduzierte Masse

m_1, m_2 : Masse der an der Schwingung beteiligten Atome

Je schwerer die an der Bindung beteiligten Atome sind, desto niedriger ist die Frequenz dieser Schwingung.

Streckschwingung	C-H	ca. 3000 cm ⁻¹
	C-D	ca. 2100 cm ⁻¹
	C-C	ca. 1000 cm ⁻¹
	C-Br	ca. 650 cm ⁻¹

Je stärker die Bindung zwischen zwei Atomen ist, desto höher ist deren Schwingungsfrequenz.

C-C	ca. 1000 cm ⁻¹
C=C	ca. 1600 cm ⁻¹
C≡C	ca. 2200 cm ⁻¹

Wenn die schwingenden Atome nahe beieinander liegen, können verschiedene Schwingungen dieser Atome koppeln.

Besonders bei Kohlenstoff-Ketten (z.B. in Polymeren) tritt dieses Phänomen auf; es tritt ein ganzes System von Absorptionsmaxima auf, bei dem man nicht jede Bande einem bestimmten Atompaar zuordnen kann.

1.5.2) Raman-Spektroskopie [26], [38], [39], [40]

Einleitung

Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt. Mit dieser Spektroskopie werden die Intensitäten von inelastisch gestreuter Strahlung gemessen. Das Raman-Streulicht wird bei Wellenlängen beobachtet, das durch Molekül- oder Kristallgitterschwingungen gegenüber dem einfallenden Licht verschoben ist. Im Gegensatz zur Absorption von Strahlung im infraroten Spektralbereich beruht der Raman-Effekt auf einem Streuprozess. Jedoch sind die Infrarot- und Raman-Spektroskopie in ihrem Informationsgehalt komplementär. Anhand von Auswahlregeln kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen Infrarot- bzw. Raman-aktiv sind. Typische Anwendungen der Raman-Spektroskopie sind die Strukturbestimmung, die qualitative Analyse von Mehrkomponentensystemen und die quantitative Analyse.

Raman-Effekt [27], [41]

Wird eine Molekül mit monochromatischem Licht bestrahlt, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Die letzteren Linien werden Raman-Linien genannt. Sie sind nach dem indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman benannt, der im Jahr 1928 als erster über die experimentelle Entdeckung dieser Linien berichtete [42], [43].

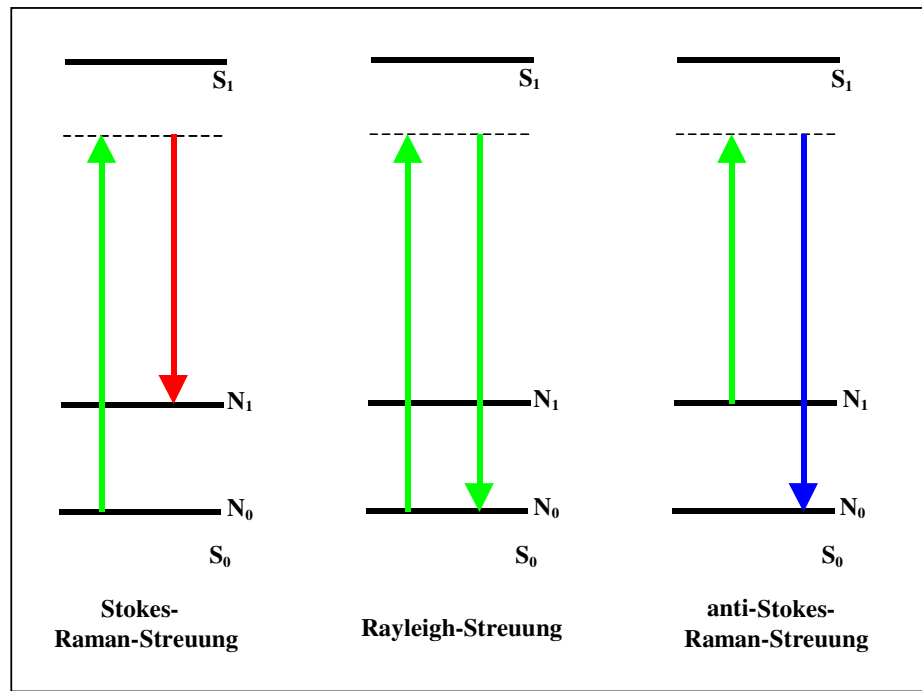


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung [38], [39]

Bei der Raman-Streuung kann die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes (grüner Pfeil) entweder zum langwelligeren Spektralbereich (Stokes-Raman-Streuung: roter Pfeil) oder zum kurzwelligeren Spektralbereich (anti-Stokes-Raman-Streuung: blauer Pfeil) verschoben sein. S_0 , N_0 : elektronischer bzw. Schwingungsgrundzustand; S_1 , N_1 : 1. elektronischer bzw. schwingungsangeregter Zustand (**Abbildung 1-21**).

Die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht kann als ein Stoßvorgang angesehen werden. Dabei ergeben sich drei Möglichkeiten:

1. Beim elastischen Stoß eines Photons mit der Energie $h\nu_0$ (grüner Pfeil) verändert sich die Frequenz der Streustrahlung nicht im Vergleich zur Frequenz der Lichtquelle. Der Energiezustand des Moleküls ändert sich dabei ebenfalls nicht. Diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.

Die beiden anderen Möglichkeiten stellen den Raman-Effekt dar, der als unelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefaßt werden kann. Die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung.

2. Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie. Das Streulicht ist dabei energieärmer geworden (roter Pfeil) und weist damit eine geringere Frequenz auf. Die beobachteten Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet.
3. Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie. Die Energie des gestreuten Lichtes ist dabei größer geworden (blauer Pfeil) und weist eine höhere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Dieser Fall ist nur möglich, wenn sich das Molekül vor dem Stoß in einem angeregten Energiezustand befindet.

Auswahlregeln [44]

Anhand von Auswahlregeln kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen Infrarot- bzw. Raman-aktiv sind. Allgemein gilt, daß für ein Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, im IR-Spektrum verboten sind, und alle Schwingungen, die antisymmetrisch sind, im Raman-Spektrum verboten sind. Diese Regel ist als Alternativ-Verbot bekannt.

Eine Infrarot-Absorption wird dann beobachtet, wenn durch die Normalschwingung eine Änderung des Dipolmoments μ im Molekül eintritt. Die Intensität der IR-Absorptionsbande I_{IR} ist proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmoments μ mit der Normalkoordinate q :

$$I_{IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \quad \text{(Gleichung 18)}$$

Eine Normalschwingung ist Raman-aktiv, wenn sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert. Die Intensität I_{Raman} einer Raman-Bande ist proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit α mit der Normalkoordinate q :

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad \text{(Gleichung 19)}$$

Als Folge der Auswahlregeln kann verallgemeinert werden, daß die Infrarot-Spektroskopie mehr über polare funktionelle Gruppen aussagt und die Raman-Spektroskopie besonders hilfreich für die Charakterisierung homonuklearer Funktionalitäten (z.B. des Kohlenstoffgerüsts) ist.

Spektrometer [26], [45]

Für die Raman-spektroskopische Untersuchungen wird ein Gerät der BRUKER EQUINOX (**E**quivalent **I**nput **O**utput **E**xchange)-Baureihe eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein fortschrittliches Fourier-Transform-Infrarot/Raman-Spektrometer mit einer robusten optischen Konstruktion, einem permanent justierten Interferometer und einem leistungsfähigen PC-Datensystem. Die Bedienung erfolgt über die BRUKER Applikationssoftware OPUS.

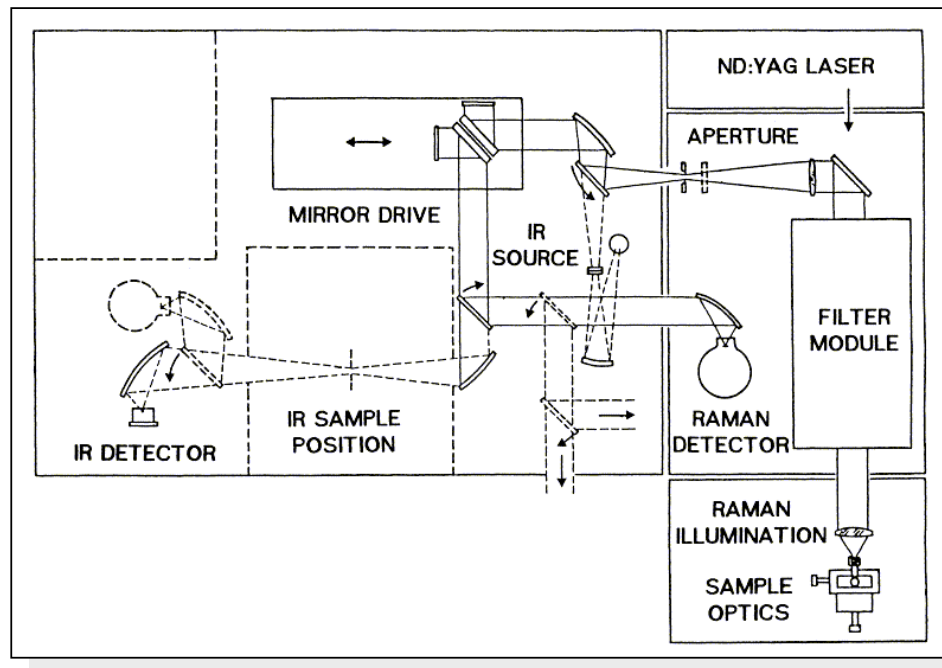


Abbildung. 1-22: Optischer Strahlengang eines Bruker IFS 66
FTIR/FT-Raman Spektrometers mit einem FRA 106
FT-Raman Modul [45]

Das BRUKER EQUINOX Spektrometer kann für IR-Routinemessungen im Bereich von 150cm^{-1} bis 8000 cm^{-1} eingesetzt werden. Es hat drei Detektoren (MCT, DTGS mit KBr-Fenster und DG TS mit Polyethylen-Fenster), zwei Lichtquellen (Siliziumcarbid-Globar, Wolfram-Halogen-Lampe) sowie 3 Beamsplitter ($3\text{ }\mu\text{m}$ Mylar, Ge/KBr und Si/CaF₂) [46].

Weiterhin ist das FRA 106 FT-Raman-Modul an das Gerät angekoppelt. Es ist mit einem Nd-YAG-Laser (1064 nm) ausgerüstet. Die Quelle ist luftgekühlt, so daß kein Kühlwasser erforderlich ist. Als Detektor wird ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Ge-Detektor verwendet.

Das Interferometer ist gegen mechanische Beanspruchung unempfindlich, permanent justiert und mit einem in der Raumfahrt bewährten Lager ausgestattet. Die **Abbildung 1-22** zeigt das optische Schema eines kombinierten FTIR/FT-Raman Spektrometers der IFS 66 Baureihe. Das Design des Interferometers mit phasenverzögernder Strahlenteileranordnung und Laserquadraturdetektion erlaubt eine symmetrische Interferogrammaufnahme bis zu einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} .

1.5.3) MIR-ATR Spektroskopie [47], [48]

Prinzip der Messung

Grundlage dieses Verfahrens ist der Effekt der abgeschwächten Totalreflexion (**A**ttenuated **T**otal **R**eflection: **ATR**) [49]. Die ATR Spektroskopie ermöglicht die Charakterisierung vieler Proben, deren Untersuchung mit einer einfachen Transmissionstechnik aus den unterschiedlichsten Gründen nicht möglich ist.

Die ATR-Messtechnik wurde durch Arbeiten von Harrick [50] und Fahrenfort [51] bekannt. Sie macht sich die physikalischen Effekte bei der Strahlungsreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien zunutze. Trifft die Strahlung in einem Medium mit hohem Brechungsindex n_1 schräg auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium mit $n_2 < n_1$, so wird die Strahlung in das dichtere Medium zurückreflektiert, wenn der Einfallswinkel α (**Abbildung 1-23**) den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt. Infolge der Wellennatur des Lichtes dringt ein Teil der elektromagnetischen Energie auch bei Totalreflexion etwas in das optisch dünnere Medium ein und wird geringfügig versetzt, wie dies in der Vergrößerung der **Abbildung 1-23** skizziert ist.

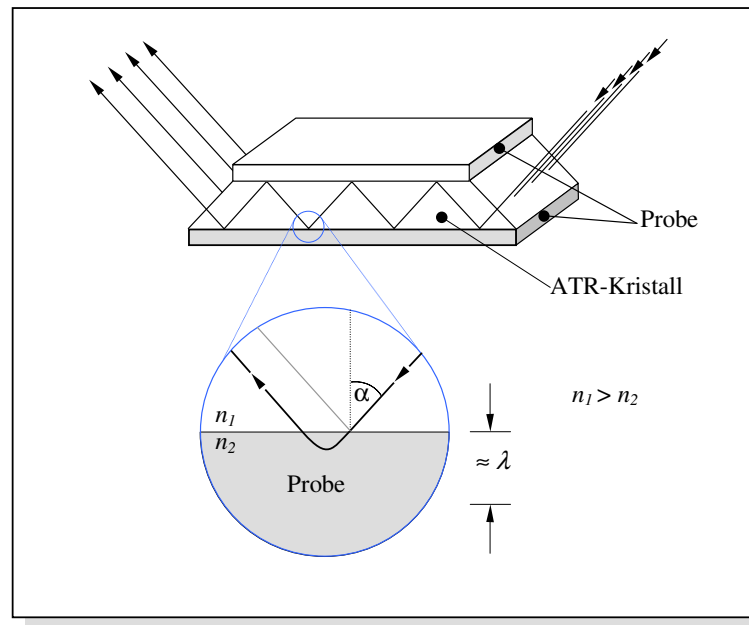


Abb. 1-23: Das Prinzip der ATR-Spektroskopie, n_1 und n_2 sind die Brechungsindizes des ATR-Kristalls bzw. der Probe, λ ist die Wellenlänge der IR-Strahlung, α ist der Einfallswinkel [52], [54]

Als Maß für die Eindringtiefe in das optisch dünnere Probenmedium läßt sich die Größe d_p angeben, nach der die exponentiell abfallende Amplitude des elektrischen Feldes in der Grenzfläche im Fall der Totalreflexion bei einer nichtabsorbierenden Probe auf den 1/e-ten Wert abgefallen ist [32], [53].

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot \sqrt{\left(\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right)}} \quad (\text{Gleichung 20})$$

d_p : Eindringtiefe

λ : Wellenlänge

α : Einfallswinkel (größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion)

n_1 : Brechungsindex Reflexionselement

n_2 : Brechungsindex Probe ($n_2 < n_1$)

Um stärkere Absorptionen zu realisieren, werden bei der ATR-Technik Anordnungen gewählt, die mehrere Reflexionen an der Grenzfläche erlauben. Das optisch dichtere Medium, der sogenannte “ATR-Kristall“ oder das “Reflexionselement“, ist häufig in Form eines trapezförmig geschnittenen Prismas ausgebildet. Die untersuchte Substanz kann, wenn die Probe es ermöglicht, auf der Ober- und Unterseite des Reflexionselementes aufgebracht werden (**Abbildung 1-23**).

Durch den trapezförmigen Querschnitt des ATR-Kristalls wird der auf eine Seitenfläche auftreffende IR-Strahl vielfach im Kristall hin und her reflektiert. Hierbei spielt auch die Beschaffenheit der Oberfläche eine Rolle. Für das Zustandekommen eines ATR-Spektrums sind neben den Brechungsindexunterschieden und dem Einfallswinkel bei festen Proben auch der optische Kontakt zwischen ATR-Kristall und Probe maßgebend.

Das Reflexionsvermögen R ergibt sich nach dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz näherungsweise zu:

$$R \sim 1 - \beta \cdot d_e \quad (\text{Gleichung 21})$$

β : Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]

d_e : effektive Schichtdicke [cm]

Damit ist bei kleineren β -Werten das Produkt $\beta \cdot d_e$ sehr klein und R entsprechend groß. Für eine mehrmalige Reflexion (N -fach) gilt damit:

$$R^N \sim (1 - \beta \cdot d_e)^N \quad (\text{Gleichung 22})$$

d.h. der zu messende Effekt wird verstärkt.

Für den Fall, daß das optisch dünnere Medium mit der Brechzahl n_2 nicht absorbiert, ist die Eindringtiefe d_p der Oberflächenwelle der Wellenlänge λ im optisch dichteren Medium proportional. Da zwischen d_p und der effektiven Schichtdicke d_e , also unter Berücksichtigung der Absorption im dünneren Medium, eine Proportionalität besteht, wächst d_e ebenfalls mit λ an.

Das ist der Grund, daß beispielsweise langwellige Banden in ATR-Spektren intensiver auftreten als in Transmissionsspektren. Zudem korreliert d_e noch mit dem Einfallswinkel α , und zwar derart, daß d_e mit wachsendem α abnimmt. Diese Aussagen über d_e gelten nur für schwache Absorptionen. Da d_e mit wachsendem Einfallswinkel abnimmt, kann bei starker Absorption durch den Übergang zu großem Einfallswinkel wieder eine schwache Absorption erreicht werden.

Für die praktische Anwendung des ATR-Verfahrens ist es manchmal wichtig, daß die Eindringtiefe der Strahlung in das optisch dünnere Medium möglichst klein ist, damit sehr dünne Oberflächenschichten untersucht werden können.

ATR-Einheit

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer ATR-CIR (Cylindrical Internal Reflection) Einheit (**Abbildung 1-24**).

In den meisten ATR-Messeinheiten wird ein ZnSe-Kristall (Brechungsindex: 2,4) mit einem Einfallswinkel von 45° oder 60° verwendet [35].

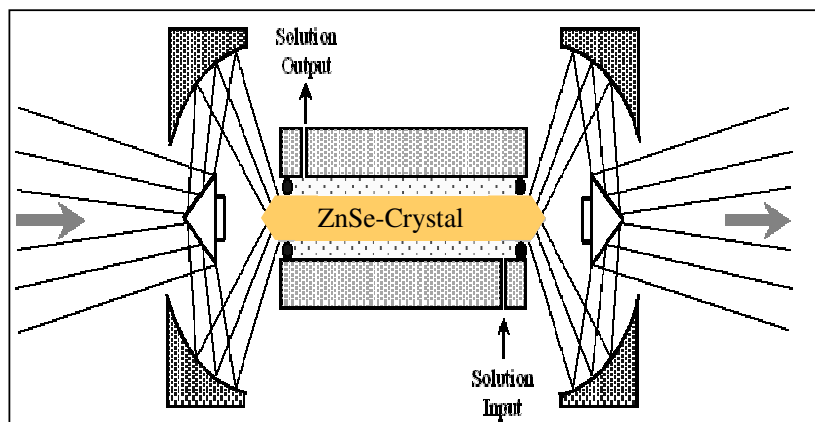


Abbildung 1-24: ATR-CIR Einheit mit ZnSe-Kristall

1.6) Chemometrie und Datenvorbehandlung

Raman-, MIR-ATR- und besonders NIR-Spektren sind im Allgemeinen durch eine Vielzahl von Bandenüberlagerungen gekennzeichnet. Eine univariate Auswertung ist daher nicht immer möglich. Unterschiede in den Spektren ähnlicher Stoffe bestehen oftmals nur aus einer leichten Verschiebung oder kleinen Bandenformänderungen der Absorptionsbanden oder Raman-Signale. Aus diesem Grunde werden die Spektren oft mit Hilfe statistisch-mathematischer Methoden ausgewertet, weswegen der verwendeten chemometrischen Software eine besondere Bedeutung zukommt.

Der Begriff Chemometrie wurde 1972 von dem Schweden Svante Wold und dem Amerikaner Bruce Kowalski eingeführt. Die aktuelle Definition für Chemometrie lautet wie folgt: "Chemometrie ist die chemische Disziplin, bei der mathematische und statistische Methoden zur Planung und Auswahl optimaler Meßverfahren und Experimente und zur Gewinnung maximaler chemischer Information bei der Analyse chemischer Daten verwendet werden" [16]. Kürzer gefaßt ist Chemometrie die Anwendung mathematischer Verfahren zur Verarbeitung, Auswertung und Interpretation großer Datenmengen (z.B. Spektren) in der Chemie.

Die chemometrische Software hat im Rahmen spektroskopischer Auswertemethoden die Aufgabe, einen statistischen Zusammenhang zwischen den Spektraldaten und den bekannten Eigenschaftswerten (z.B. Laboranalysen) der zur Kalibration verwendeten Proben zu finden [16], [55].

Ist der Zusammenhang systematisch, so können gewünschte Parameter unbekannter Proben (z.B. Identität, Wassergehalt, etc.) durch Aufnahme des Spektrums und anschließende rechnerische Auswertung mit dem vorher erstellten Kalibrationsmodell vorhergesagt werden.

1.6.1) Kalibration und Validation

Für die Analyse von unbekannten Proben werden zuerst Spektren von Proben aufgenommen und in einer spektralen Datenbank gesammelt. Ein Datensatz wird in einen Kalibrationssatz und einen Validationssatz unterteilt. Aus dem größeren Kalibrationssatz wird zuerst ein geeignetes Kalibrationsmodell berechnet. Zum Beispiel wird mittels PCA (**P**rinzipal **C**omponent **A**nalysis) aufgrund von Spektren bekannter Proben ein Modell zur Identifizierung erstellt. Mittels PLS (**P**artial **L**east **S**quares) wird für eine chemische oder physikalische Größe, z.B. den Gehalt einer Komponente oder den Läuferneigungswert, anhand der gegebenen Spektren der Referenzproben und der bekannten Referenzwerte ein quantitatives Modell erstellt. Mit dem kleineren Validationssatz wird eine Vorhersage der zu beurteilenden Eigenschaften durchgeführt und damit die Qualität des Modells getestet. Die Kalibrations- und Validationsproben sind voneinander unabhängige Proben. In **Abbildung 1-25** sind die Kalibration und die Vorhersage unbekannter Analysenproben dargestellt [56].

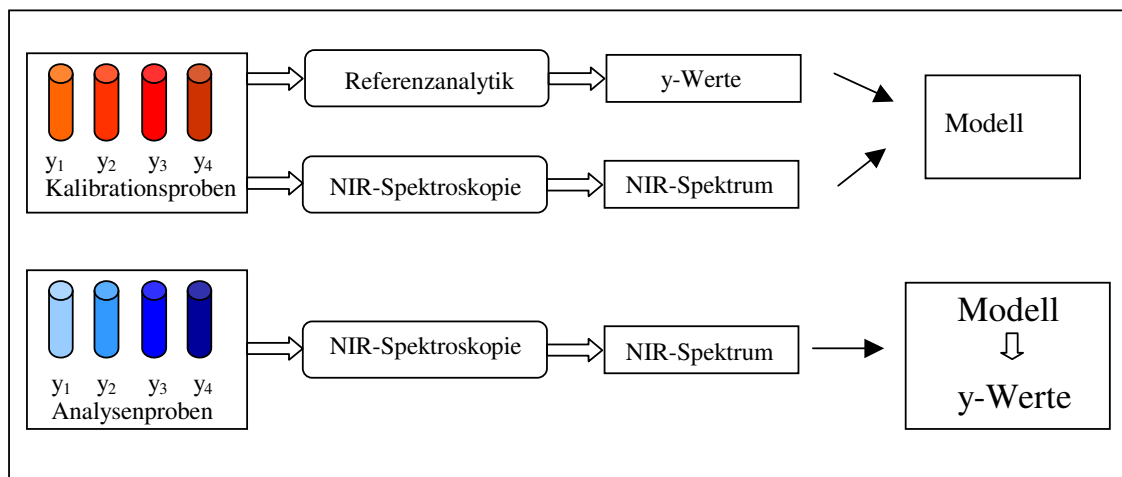


Abbildung 1-25: Kalibration und Vorhersage in der Nahinfrarotspektroskopie

Die physikalische Grundlage der in **Abbildung 1-25** dargestellten Kalibrierung und Vorhersage ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz (s. **Kapitel 1.5.1:** die verwendeten spektroskopischen Methoden) gegeben, welches den linearen Zusammenhang zwischen Absorbanz und Konzentration wiedergibt.

Die Absorbanz wird aus Einheitsgründen mit einem “ x ” und die Konzentration mit einem “ y ” symbolisiert. Die Modellgleichung lautet somit:

$$x = \varepsilon \cdot d \cdot y \quad (\text{Gleichung 23})$$

Wird die Gleichung nach der Konzentration y umgestellt, folgt die Vorhersagegleichung:

$$y = \frac{x}{\varepsilon \cdot d} \quad (\text{Gleichung 24})$$

Da der Extinktionskoeffizient eines Stoffes meist unbekannt ist und die Schichtdicke d der Küvette während der Messung unverändert bleibt, wird der Faktor $1/d \cdot \varepsilon$ durch einen Parameter b zusammengefaßt, dessen Ermittlung Ziel des Kalibrationsvorganges ist. Es folgt eine allgemeine Formulierung des linearen Modells:

$$y = b \cdot x \quad (\text{Gleichung 25})$$

Aus diesem Ansatz können Modelle durch univariate Regression erstellt werden. Voraussetzung ist eine für die zu bestimmende Komponente störungsfreie, charakteristische Bande im Spektrum [56], [57]. Die Absorbanzmaxima oder die Bandenflächen werden bei der univariaten Kalibration gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen. Der aus den Absorbanz-/Konzentrationsdaten errechnete Modellparameter b gestattet die Vorhersage von unbekannten Konzentrationen aus den gemessenen Absorbanzmaxima oder Bandenflächen. Die **Abbildung 1-26** faßt das Prinzip der univariaten Regression graphisch zusammen [57].

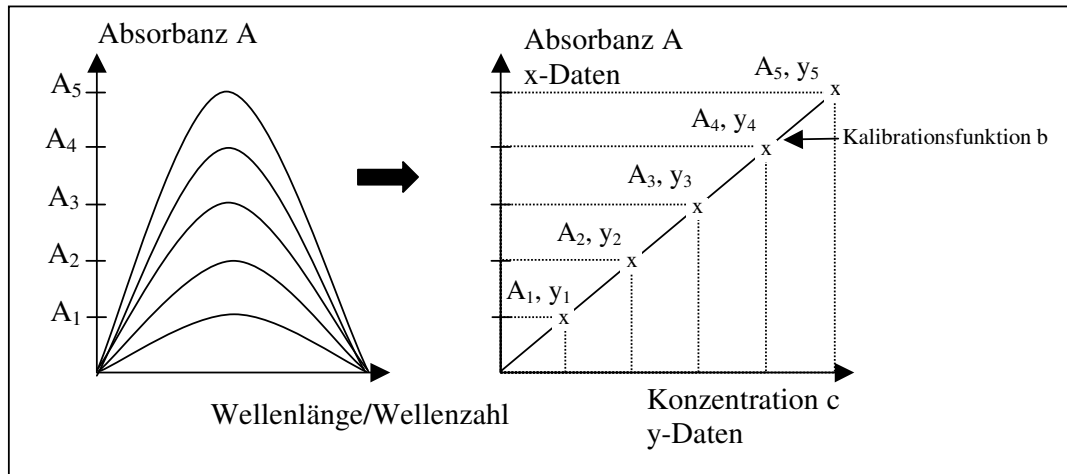


Abbildung 1-26: Prinzip der unvariater Regression

Die Vorhersagegenauigkeit der univariaten Kalibration ist in den meisten Fällen aufgrund einer Vielzahl von Mängeln unzureichend:

- Probleme treten bei neuen, nicht kalibrierten Proben auf. Die Konzentration wird nur durch die Intensität bei einer Wellenlänge (Wellenzahl) oder einer Absorptionsbande im Spektrum korreliert, dadurch können Ausreißer oder unbekannte Störkomponenten manchmal nicht detektiert werden.
- Das Detektorrauschen wird bei der Berechnung des Modells mitverwendet und unterliegt somit statistischen Signalschwankungen. Andere Messtechniken wie die diffuse Reflexionsmessung unterliegen nicht dem Lambert-Beer'schen Gesetz.
- Bei der Bestimmung von Mehrkomponentensystemen ist eine ausreichende Trennung der Peakmaxima in der NIR-Spektroskopie nicht immer gegeben. Desweiteren impliziert das Lambert-Beer'sche Gesetz eine lineare Additivität der Absorbanzen aller Komponenten, so daß eine lineare Kalibrationsfunktion b bei der Auftragung der Absorbanz gegen die Konzentration resultieren sollte. Das Auftreten intermolekularer Wechselwirkungen oder von Temperatureinflüssen auf die Proben kann zu Intensitätsänderungen der entsprechenden Absorptionsbanden führen.

Die Kalibration erfordert die Auswahl eines geeigneten Datenbereiches, eine optimale Datenvorbehandlung und die Auswahl der optimalen Faktorenzahl. Jede Kalibration sollte auf einer zuverlässigen Referenzmethode beruhen, weil alle späteren NIR-, Raman- oder ATR-Analysenwerte nur mit Analysenergebnissen dieser Referenzmethode zu vergleichen sind. Es sind zwei Arten der Validation möglich: “Cross-Validation“ und “Test-Set-Validation“.

Bei der Cross-Validation werden aus dem Kalibrationsdatensatz einzelne Proben herausgenommen. Mit den verbleibenden Proben wird ein Modell erstellt, womit die zuvor entnommenen Proben vorhergesagt werden. Die entnommenen Proben werden in den Kalibrationsdatensatz zurückgeführt und weitere Proben entnommen. Dieser Vorgang wird so lange durchgeführt, bis alle Proben einmal entnommen wurden (Full Cross Validation). Bei der Test-Set-Validation werden alle N Proben des Kalibrationsmodells zur Modellbildung herangezogen. Dieses Modell bleibt konstant und es werden keine Spektren aus dem Kalibrationsdatensatz ausgeschlossen. Danach werden die Proben des Validationssatzes vermessen, um den Vorhersagefehler des Modells abschätzen zu können. Zur Gütebeurteilung der Kalibration dienen folgende statistische Parameter [58]:

- **RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation):** die Wurzel des mittleren Fehlerquadrates der Full Cross-Validation. Dieser Wert ist ein quantitatives Maß für die mittlere Vorhersagegenauigkeit des Modells. Je geringer dieser Fehler ist, um so besser ist dessen Qualität.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i^{gem} - Y_i^{vorh})^2} \quad (\text{Gleichung 26})$$

Y_i^{vorh} = vorhergesagte Werte

Y_i^{gem} = gemessene Werte (Referenzwerte)

N = Anzahl der Spektren im Kalibrationssatz

- **RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction)** ist die Wurzel des mittleren Vorhersagefehlerquadrates bei der quantitativen Auswertung des chemometrischen Modells bei der Test-Set-Validation.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i^{gem} - Y_i^{vorh})^2} \quad (\text{Gleichung 27})$$

N = Anzahl der Spektren im Validationssatz

- **BIAS** (systematischer Fehler) bezieht sich auf die Ordinate der Regressionsgeraden. Der BIAS ist der Betrag, um den alle Proben im Validationssatz im Durchschnitt über- bzw. unterschätzt werden.

$$BIAS = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i^{gem} - Y_i^{vorh})}{N} \quad (\text{Gleichung 28})$$

- **SEC (Standard Error of Calibration)** ist die Standardabweichung aller Analysenwerte von den Referenzwerten der Kalibrationsproben. Er hat die gleiche Einheit wie das untersuchte Merkmal (z.B. μm). Der Standardfehler sollte klein sein.

$$SEC = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i^{gem} - Y_i^{vorh})^2} \quad (\text{Gleichung 29})$$

- **SEP (Standard Error of Prediction)** beinhaltet die zufälligen und die systematischen Fehler und wird daher im Allgemein als Fehler in den vorhergesagten Werten angegeben.

$$SEP = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i^{gem} - Y_i^{vorh} - BIAS)^2} \quad (\text{Gleichung 30})$$

- R^2 (Bestimmtheitsmaß) variiert zwischen 0 und 1. Je höher R^2 , um so besser ist die Korrelation zwischen der Varianz in den Konzentrations- und den Spektraldaten.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i^{gem} - Y_i^{vorh})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i^{gem} - Y_i^m)^2} \quad (\text{Gleichung 31})$$

Y_i^m = Mittelwerte

- **Residuum** ist die Differenz zwischen den tatsächlich gemessenen Werten und den vorhergesagten Werten. Je kleiner das Residuum ist, um so glaubwürdiger ist das Analyseergebnis. Das Residuum ist ein quantitatives Maß für die Qualität des Modells.

$$Res_i = Y_i^{gem} - Y_i^{vorh} \quad (\text{Gleichung 32})$$

1.6.2) Faktorielle Methoden

Aufgrund der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes bei univariaten Methoden ist die Modellierung einer spektralen Information, deren Änderung nicht auf Konzentrationsunterschieden beruht, nicht möglich. Somit müssen "Faktorielle Methoden" wie die PCA oder die PLS-Regression zur Lösung des Problems herangezogen werden. Faktorielle Methoden ersetzen die Reinsubstanzspektren durch abstrakte Spektren, welche alle Veränderungen im Datensatz beschreiben können. Außerdem verwenden faktorielle Methoden numerische Algorithmen, um die Vielzahl der korrelierten Variablen auf wenige unkorrelierte Variablen zu reduzieren und ein lösbares Gleichungssystem zu erhalten [55].

Principal Component Analysis (PCA)

Das Ziel der PCA besteht darin, den aussagekräftigen Teil der Spektren von den überflüssigen Informationen zu trennen. Hierbei wird der verfügbare Satz der $n \times k$ -dimensionalen Daten (n Kalibrationsspektren mit k Datenpunkten) auf eine geringe Anzahl sogenannter Hauptkomponenten reduziert. In der vektoriellen Darstellung befinden sich die gemessenen Absorbanzen bei k Wellenlängen in einem k -dimensionalen Raum. Somit besteht jedes Spektrum im k -dimensionalen Raum aus nur einem Punkt. Die Daten der Messungen, die immer dieselbe Anzahl von Wellenlängen/Wellenzahlen enthalten, werden in einer Reihe untereinander aufgeführt. Es entsteht eine Datenmatrix X aus k Wellenlängen/Wellenzahlen und n Messungen.

Die PCA teilt die ursprüngliche Datenmatrix X , deren x -Werte untereinander wellenlängenabhängig sind, in zwei kleinere Matrizen auf, die als Scores (T) und Loadings (P) bezeichnet werden. In Gleichung 33 ist die Modellgleichung für die PCA-Modellierung aufgezeigt [56].

$$X = T \cdot P + E \quad \text{(Gleichung 33)}$$

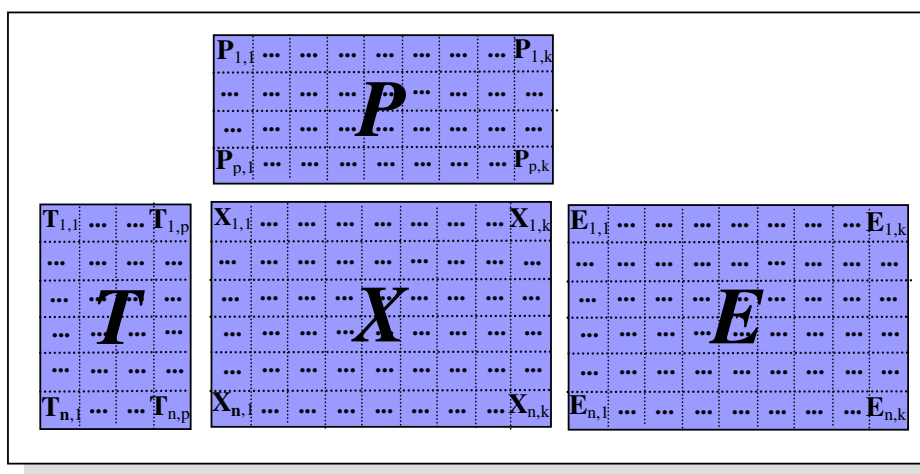


Abbildung 1-27: Aufteilung der Datenmatrix bei der Hauptkomponentenanalyse

- X = Datenmatrix aus n Zeilen und k Spalten
- T = Matrix der Faktorenwerte mit n Zeilen und p Spalten (Scorematrix)
- P = Matrix der sogenannten Loadings mit p Zeilen und k Spalten (Loadingsmatrix)
- E = Residuals
- k = Anzahl der Datenpunkte (Wellenlängen/Wellenzahlen)
- n = Anzahl der Messungen (Proben bzw. Spektren)
- p = Anzahl der Faktoren

Der Zusammenhang zwischen Loadingsmatrix P und der ursprünglichen Datenmatrix X wird über die Scorematrix T hergestellt. Die Loadingsmatrix beschreibt alle systematischen Veränderungen in der Datenmatrix. Es handelt sich um Spektren voneinander unabhängiger Einflussgrößen. Die Scorematrix enthält die wesentlichen Merkmale der physikochemischen Eigenschaft aus der Projektion vom k -dimensionalen Probenraum auf den p -dimensionalen Faktorraum. Um die Vorgänge bei der PCA zu verdeutlichen, werden die Datenpunkte der bei drei Wellenlängen gemessenen “Spektren“ zweidimensional dargestellt [55] (**Abbildung 1-28**).

Eine geometrische Erklärung soll die PCA visualisieren [59]: man stellt sich einen Raum von 500 Dimensionen (Wellenlängen/Wellenzahlen) vor, wobei jede Wellenlänge bzw. Wellenzahl einer Dimension entspricht. In diesem Raum läßt sich ein Spektrum als ein Punkt darstellen. Mit den einzelnen Spektren bzw. Punkten im 500-dimensionalen Raum wird nun eine Koordinatentransformation durchgeführt, so daß der neue Ursprung im Schwerpunkt aller Spektren liegt und die neuen Raumrichtungen entlang der größten Varianzen in den Spektren liegen. Für drei Dimensionen läßt sich dies auch graphisch darstellen:

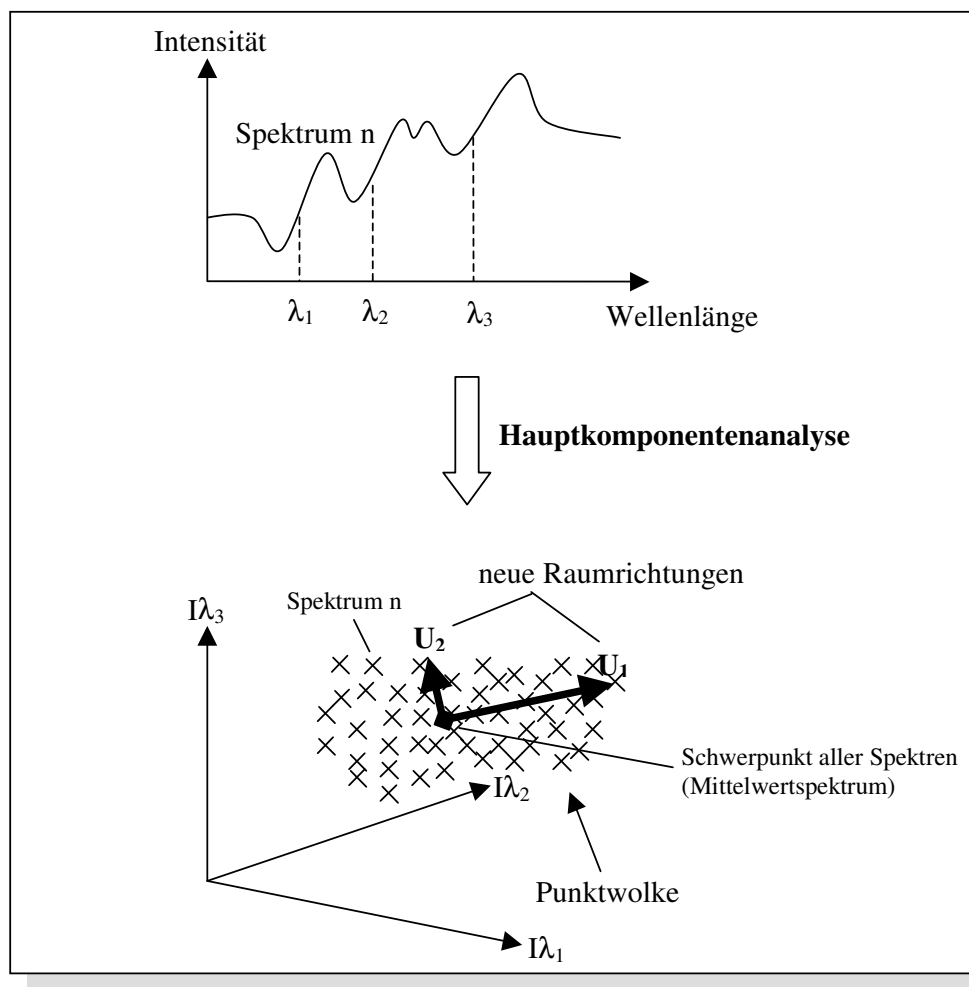


Abbildung 1-28: Graphische Darstellung einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) [59]

U_1 und U_2 bezeichnen die Faktorenzahl. Dies sind die neuen Raumrichtungen in der Punktwolke, auch Hauptkomponenten genannt. Sie sind künstliche Spektren. Mit verschiedenen chemometrischen Auswerteprogrammen ist es möglich, bis zu 15 Faktoren zu berechnen.

Partial Least Squares (PLS)

Der PLS-Algorithmus ist die meist verwendete Methode bei der Bearbeitung quantitativer spektroskopischer Probleme. Die Informationen der Substanzspektren werden mit der entsprechenden chemischen oder physikalischen Größe verglichen, Veränderungen der Datenpunktstrukturen erkannt und miteinander verknüpft. Die Faktoren werden so gelegt, daß die Variation der Inhaltsstoffe durch die zu bestimmenden Hauptkomponenten möglichst gut erklärt wird (**Abb. 1-28**). Die Zerlegung in die Loadingsmatrix P und die Scorematrix T wird also für die Datenmatrix und die Konzentrationsmatrix separat durchgeführt. Dabei unterscheiden sich die Faktoren T und die Projektoren P von denen der PCA. Insbesondere sind die Projektoren nicht mehr orthogonal. PLS1 und PLS2 unterscheiden sich dadurch, daß bei PLS1 nur ein Inhaltsstoffparameter berücksichtigt wird, während bei PLS2 mehrere Inhaltsstoffe berücksichtigt werden können. Die Besonderheit des PLS-Algorithmus liegt in der Fähigkeit der gleichzeitigen voneinander abhängigen Faktorisierung der Substanzspektren und der Parameterdaten. Zunächst erfolgt die Zentrierung der Spektren, d.h. die y -Werte werden durch Abziehen ihres Mittelwertes zentriert. Es werden zwei Arten von Projektoren benötigt, die hier als Gewichte W (Loadings Weights) und Ladungen P (Loadings) bezeichnet werden. Die Loadings Weights haben die Aufgabe als Projektoren bei der Vorhersage unbekannter Proben aus spektralen Daten die entsprechenden Scores zu berechnen. Die Scores werden also aus den spektralen Daten und den Konzentrationen ermittelt [55], [56], [57]. In Gleichung 34a und 34b sind die Modell-Gleichungen für die PLS-Modellierung aufgezeigt.

$$X = T \cdot W + E \quad \text{(Gleichung 34a)}$$

$$Y = T \cdot Q + F \quad \text{(Gleichung 34b)}$$

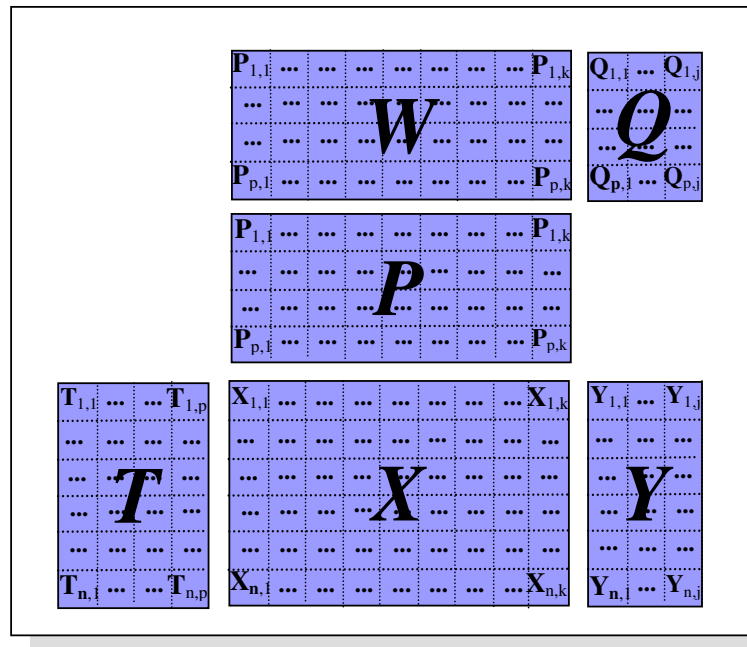


Abbildung 1-28: Systematik des PLS2-Algorithmus

In einer PLS-Kalibration werden die Faktoren nach sinkendem Eigenwert sortiert. Der erste Faktor charakterisiert die Hauptveränderung des betrachteten Spektrums. Er hat die größte Bedeutung für das Kalibrationsmodell. Niedrige Faktoren charakterisieren die für die Auswertung wichtigen Veränderungen der spektralen Strukturen, während höhere Faktoren den störenden Rauschanteil des Spektrums repräsentieren. Die Auswahl der optimalen Zahl an Faktoren ist für die Qualität des PLS-Modells von zentraler Bedeutung. Bei der Wahl einer zu geringen Faktorenzahl werden die vorhandenen spektralen Strukturen ungenügend erkannt, was zu keinen befriedigenden Analyseergebnissen führt. Auch eine zu große Anzahl von Faktoren führt zu einer Verschlechterung der Analyse, weil hier störende Rauschanteile mit in das Modell aufgenommen werden.

1.6.3) Datenvorbehandlung

In der Raman-, MIR/ATR- und besonders in der NIR-Spektroskopie sind die Spektren häufig von Streulichteeffekten überlagert. Die Spektren unterscheiden sich dann oft durch eine Basislinienverschiebung und/oder verschiedene Basislinienanstiege. Die Qualität des entsprechenden Modells kann auch durch spektrales Rauschen verschlechtert werden. Um diese unerwünschten Effekte bei Spektren zu korrigieren und die inhaltsstoffbedingten Unterschiede zwischen Spektren verschiedener Proben zu betonen, sind mehrere Verfahren entwickelt worden, die in der Schwingungsspektroskopie von Bedeutung sind.

- **Selektion eines Wellenlängen-/Wellenzahlbereiches**

Der erste Schritt einer Datenvorbehandlung ist die Selektion des Wellenlängen-/Wellenzahlbereiches. Hierbei werden z.B. verrauschte Anteile aus dem Spektrum entfernt, weil sie zur Verschlechterung des Modells beitragen. Zur Lösung werden meistens Kombinationen von mehreren Wellenlängenbereichen, deren Absorbanzwerte gut mit dem Inhaltsstoff korrelieren, herangezogen. Bei Messungen mit Lichtleiterbündeln sollte der Wellenzahlbereich zwischen 4000 – 4500 cm^{-1} (2500 – 2222 nm) eliminiert werden, um das dadurch bedingte spektrale Rauschen zu entfernen.

Im zweiten Schritt der Datenvorbehandlung werden die spektralen Daten in eine Form gebracht, die dem verwendeten Algorithmus eine möglichst hohe Korrelation zwischen den Spektraldaten und der chemischen oder physikochemischen Eigenschaft gestattet [57]. Die meist verwendeten Methoden der Datenvorbehandlung sind:

- **Normierung [57], [59], [60]**

Prinzipiell enthält ein Spektrum zwei Informationen: die Intensität der einzelnen Banden sowie deren Struktur. Bei einer Normierung geht die Intensitätsinformation verloren; die strukturelle Information bleibt erhalten. Die Normierung wird angewendet, wenn der Einfluss der Probenpräsentation auf das Spektrum größer ist als der Einfluss der Variation der Probenparameter [60].

- Mittelwert Normierung (Mean Normalization) [57], [60], [61]

Das ist der klassische Fall der Normierung. Jede Reihe der Datenmatrix wird durch den Mittelwert dividiert. Das Ziel besteht darin, den Einfluß versteckter Faktoren zu neutralisieren. Das entspricht dem Vorgang, die ursprünglichen Werte der Variablen mit Werten um 1 zentriert zu ersetzen: die relativen Werte der Variablen werden verwendet, um die Probe zu beschreiben. In **Abbildung 1-30** sind die MIR/ATR-Originalspektren und durch Vektornormierung transformierte Spektren von Wasserbasislacken dargestellt.

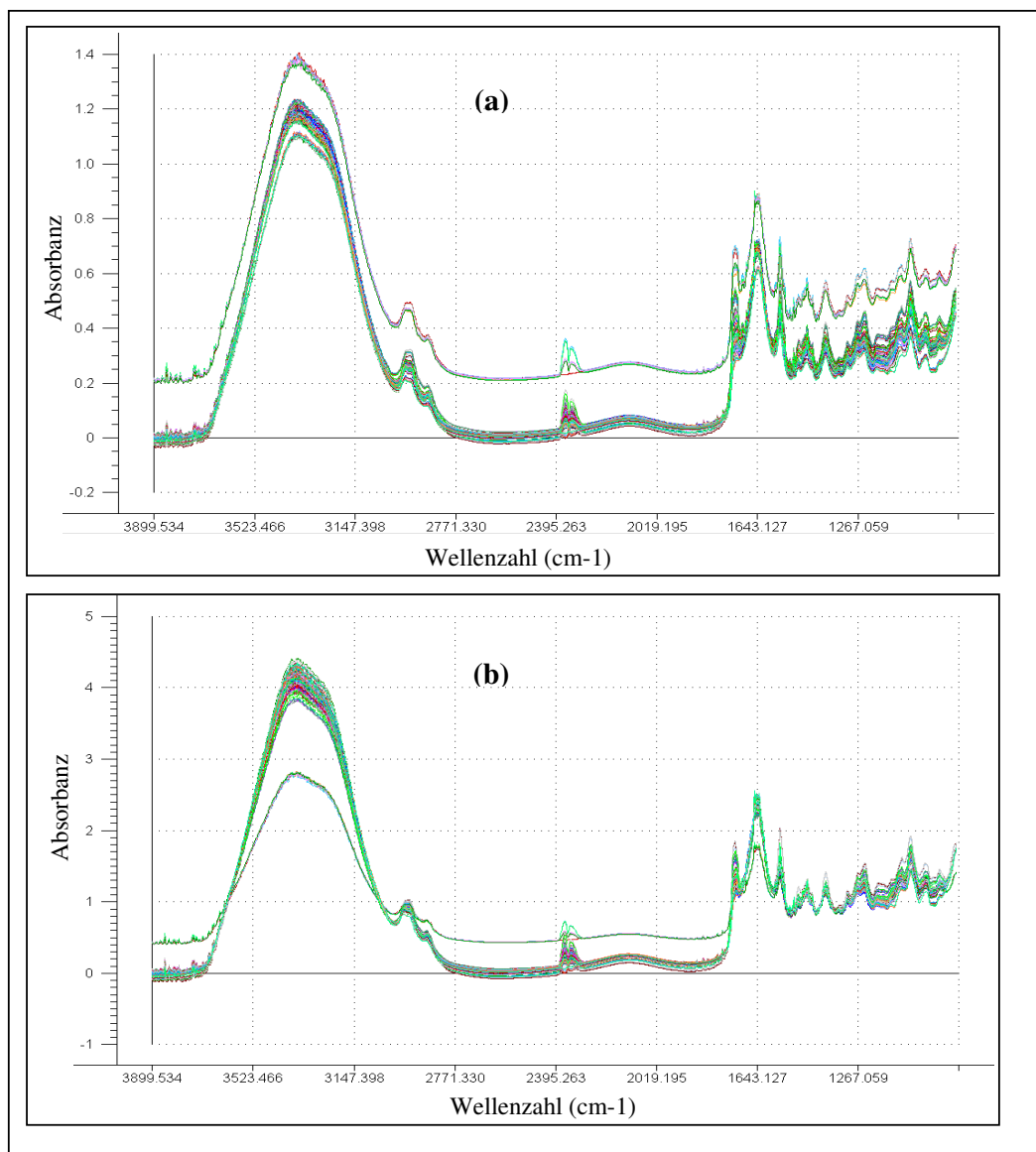


Abbildung 1-30: MIR/ATR-Spektren von Wasserbasislacken:
(a) Originalspektren und (b) Spektren nach Mittelwert Normierung

- **Maximum-Normierung (Maximum Normalization)**

Die Maximum-Normierung hat den Effekt, die Absorbanzen zu skalieren: die Spektren werden in y-Richtung so expandiert, daß der maximal auftretende y-Wert bei Absorbanz 1 liegt (**Abbildung 1-31**). Die Spektren werden also in y-Richtung gestaucht bzw. gestreckt.

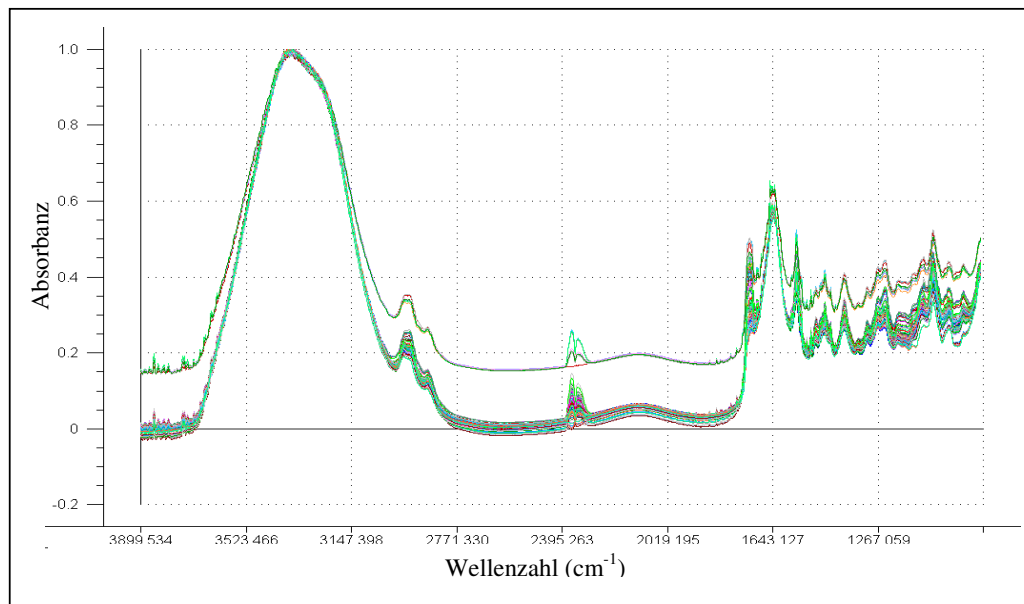


Abbildung 1-31: MIR/ATR-Spektren von Wasserbasislacken
nach Maximum-Normierung

- **Multiplikative Streukorrektur (MSC) [57], [59], [60]**

Bei Messungen in diffuser Reflexion treten häufig Streueffekte auf. Die Messungen leiden unter multiplikativen und additiven Effekten wie einer Basislinienverschiebung oder einer wellenlängenabhängigen Intensitätsvariation.

Die MSC kompensiert diese Effekte durch folgende Operationen:

1. Berechnung des Mittelspektrums aus allen Spektren des Kalibrationsdatensatzes
2. Auftragung der Absorbanz-Werte des jeweils zu korrigierenden Spektrums gegen die Absorbanz-Werte des Mittelwertspektrums. Über ein Least Squares Verfahren wird eine Gerade aufgetragen. In **Abbildung 1-32** sind die Datenpunkte zweier zu korrigierender Spektren (Fall 1 und Fall 2) gegen die Datenpunkte des Mittelwertspektrums aufgetragen. Im Idealfall (wenn alle Spektren gleich sind) ergibt sich eine 45°-Linie. Fall 1 verfügt über eine geringere Steigung, Fall 2 verfügt über eine größere Steigung als der Idealfall.
3. Dann wird jedes Spektrum $X(i)$ linear transformiert:

$$X(i)' = u + v \cdot X(i) \quad (\text{Gleichung 35})$$

u, v = Koeffizienten

$X(i)'$ = transformiertes Spektrum

$X(i)$ = Originalspektrum

Die unbekannten Spektren werden mit Hilfe der Steigung und des y-Achsenabschnittes der unter Punkt 2. erhaltenen Geraden korrigiert. Diese Korrekturen machen sich visuell in einer vertikalen Verschiebung und einer Streckung bzw. Stauchung der Spektren bemerkbar.

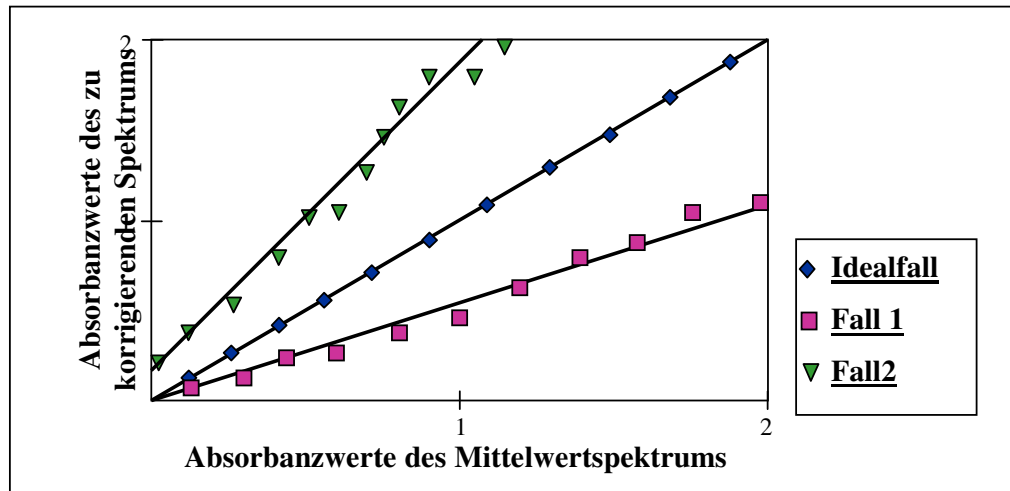


Abbildung 1-32: Auftragung der Absorbanz-Werte der zu korrigierenden Spektren gegen die Absorbanz-Werte des Mittelwertspektrums [62], [63]

Der Vorteil ist, daß die transformierten Spektren den Originalspektren ähnlich sind. Bei gemahlenen Produkten sollte auf jeden Fall eine Streukorrektur mittels MSC genutzt werden. Die Abbildung 1-33 zeigt die MSC-korrigierten MIR/ATR-Spektren von Nasswasserbasislacken.

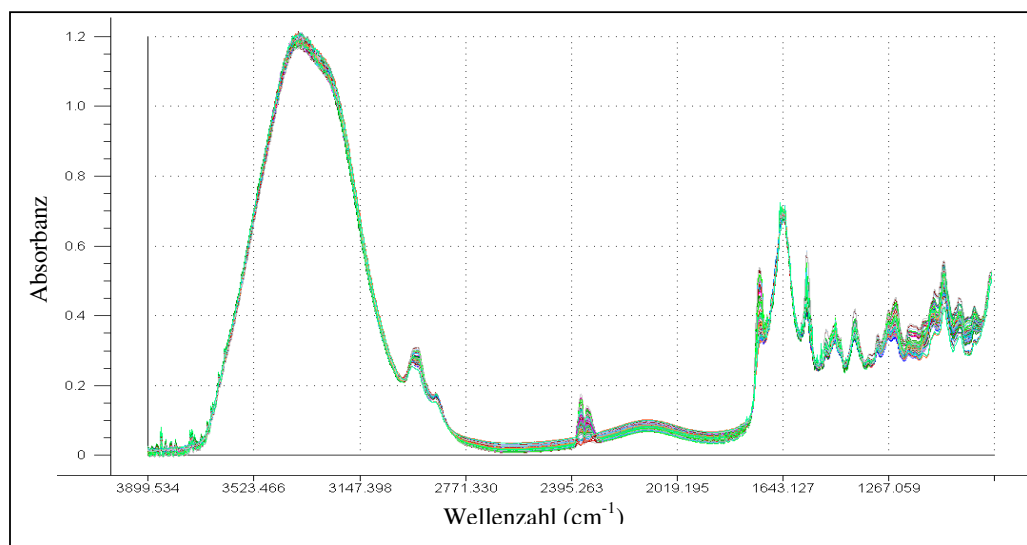


Abbildung 1-33: MIR/ATR-Spektren von Wasserbasislacken
nach einer *multiplicative scatter correction* (MSC)

- **1. und 2. Ableitung nach Savitzky-Golay [57], [59], [60]**

Durch Ableitung der Spektren werden Unterschiede in der Steigung der Signale maximiert. Mit Hilfe der 2. Ableitung lassen sich auch noch extrem überlappte Spektrenstrukturen auswerten. Es wird der Algorithmus von Savitzky-Golay verwendet, der eine gleichzeitige Glättung des Ergebnisses zulässt. Diese Glättung reduziert das durch die Ableitung beigesteuerte, verstärkte Rauschen. Ein Polynom wird dem Kurvenverlauf des Spektrums angepasst. Dies lässt sich auch als eine geschlossene Funktion interpretieren, die dann analytisch abgeleitet wird. Für jeden zu berechnenden Datenpunkt des Ableitungsspektrums wird nur ein kleines Segment des Originalspektrums verwendet. In die Datenpunkte dieses Segmentes wird ein Polynom wählbaren Grades angepasst. Man erhält eine Funktion, die für einen x -Wert (z.B. Wellenlänge) den zugehörigen y -Wert (z.B. Absorbanz) berechnet. Wenn man in die Ableitung dieser Funktion den x -Wert des gerade zu berechnenden Datenpunktes einsetzt, erhält man den entsprechenden y -Wert des Ableitungsspektrums. Durch die Bildung von Ableitungen kann eine Verschiebung der Basislinie der Spektren korrigiert werden. Maxima im Originalspektrum werden in der 1. Ableitung zu Nullstellen und in der 2. Ableitung zu Minima. In der 1. Ableitung der Spektren liegen die interessanten Wellenlängen deshalb immer in der Flanke der Banden des Originalspektrums (**Abbildung 1-34**).

Wird die 2. Ableitung gebildet, so können auch Unterschiede der globalen Steigung der Spektren korrigiert werden.

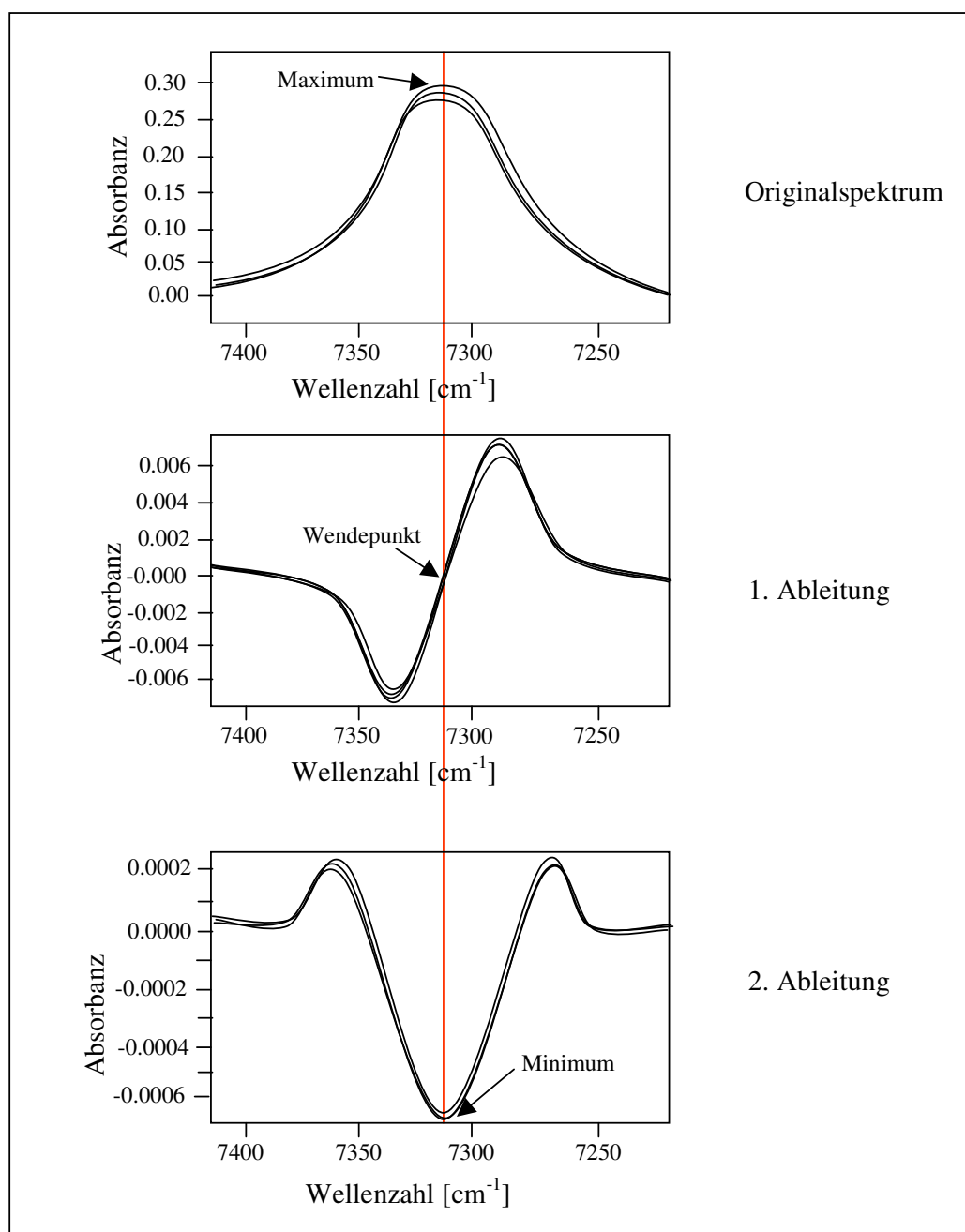


Abbildung 1-34: Einfluss der 1. und 2. Ableitung auf den Kurvenverlauf [62], [63]

Die Abbildung 1-35 zeigt die MIR/ATR-Spektren der Nasswasserbasislacke nach 1. und 2. Ableitung.

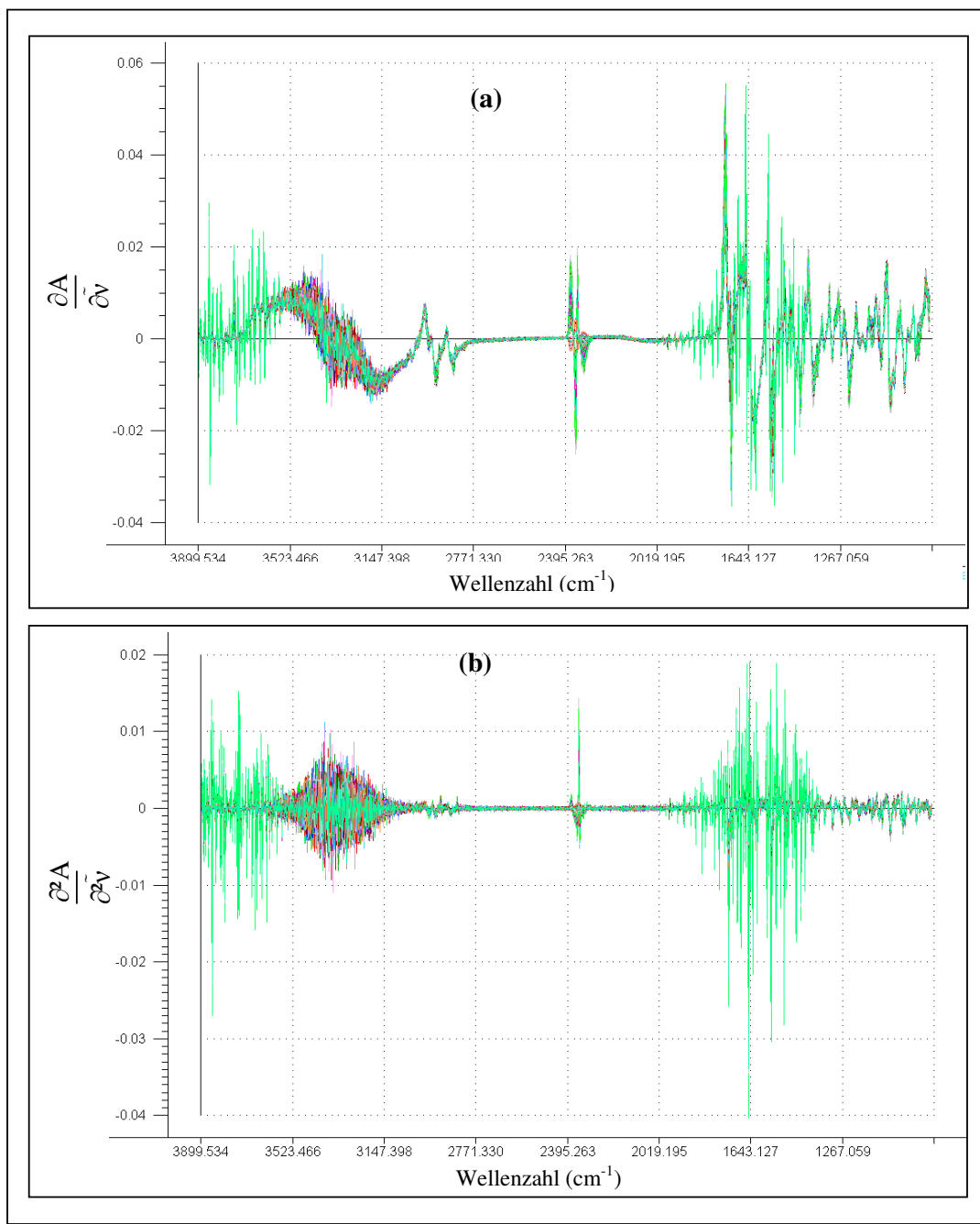


Abbildung 1-35 MIR/ATR-Spektren von Wasserbasislacken
nach: (a) 1. Ableitung und (b) 2. Ableitung

- **Glättung nach Savitzky-Golay (Savitzky-Golay Smoothing) [57], [59], [60]**

Diese Funktion glättet Spektren unter Verwendung des Algorithmus von Savitzky und Golay. Die Anzahl der Glättungspunkte kann zwischen 5 und 25 gewählt werden. Durch Glättung wird das Rauschen abgeschwächt aber auch die Intensitäten der Signale verfälscht. Hierbei wird jeder Datenpunkt des vorbehandelten Spektrums aus mehreren Datenpunkten des Originalspektrums berechnet. So bedeutet eine Segmentbreite von 5 Datenpunkten, daß z.B. der 40. Datenpunkt des vorbehandelten Spektrums aus den 5 Datenpunkten 38 bis 42 des Originalspektrums berechnet wird. Entsprechend wird der 41. Datenpunkt aus den Punkten 39 bis 43 berechnet usw. Das Verfahren nach Savitzky-Golay beruht auf der ausgleichenden Wirkung eines an die Punkte innerhalb des Segmentes angepassten Polynoms. Dies lässt sich auch als ein mit einer quadratischen oder kubischen Funktion gewichteter Mittelwert interpretieren.

Ein Glättungserfolg kann mit einem verrauschten Spektrum demonstriert werden. Die **Abbildung 1-36** zeigt die Veränderung von Spektren der **Abbildung 1-35(a)** nach einer Savitzky-Golay Glättung.

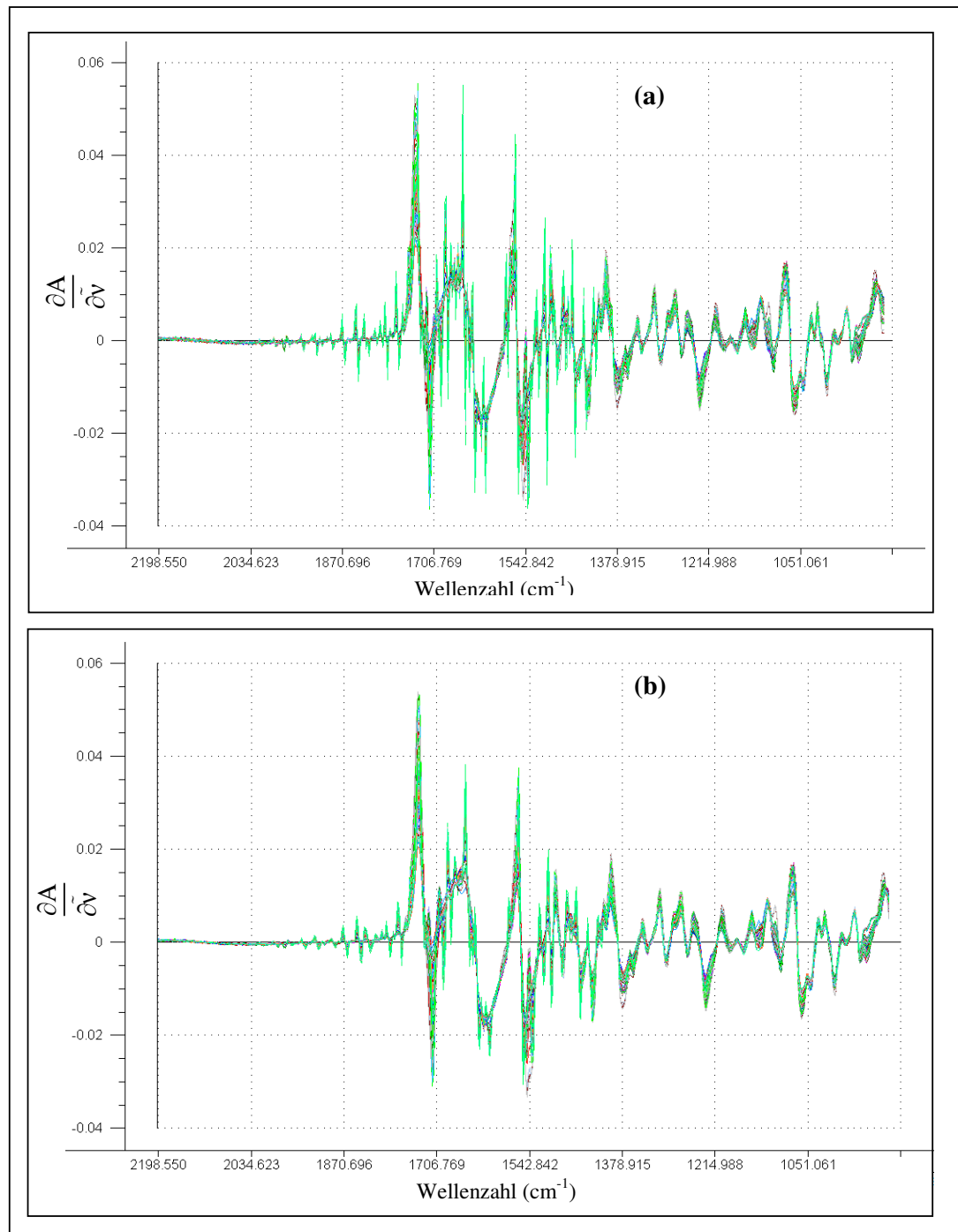


Abbildung 1-36: MIR/ATR-Spektren von Wasserbasislacke:

(a) Originalspektren nach 1. Ableitung und (b) Originalspektren nach
1. Ableitung + Savitzky-Golay-Glättung

II) Ergebnisse

Der Aufbau einer Testmethode für die Rohstoff-Eingangskontrolle mit einer schwingungsspektroskopischen Methode (NIR, Raman und MIR/ATR) basiert auf zwei Ergebnissen: den FAS-Werten und den spektroskopischen Daten. Die Entwicklung und die Verbesserung der FAS-Methode werden erlauben, neue Ergebnisse, die als Grundlage für die NIR-, Raman- und ATR-Methode dienen, zu erhalten.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, Werte für Lackfehler (Läuferneigung, Nadelstiche, Deckfähigkeit, Wolkigkeit, Kocher) durch die Auswertung der FAS-Ergebnisse zu erfassen. Diese Ergebnisse werden dann mit den NIR-, Raman- und MIR/ATR-Spektren der Rohstoffe verknüpft und eine Kalibration erstellt. Darauf aufbauend, sollte dann eine Vorhersage der Lackqualität aus den NIR, Raman und MIR/ATR Spektren unbekannter Rohstoffe möglich werden.

2.1) FAS-Methode

2.1.1) Lackrezeptur

Um die Rohstoff-Eingänge zu prüfen, werden Prüflacke mit unterschiedlichen Rohstoff-Chargen hergestellt. Die Lackrezeptur für das Rohmaterial benutzt die Bestandteile, die im Kapitel 1.1.2) beschrieben wurden. Die Rezeptur stützt sich auf ein Modell [64], das schon seit geraumer Zeit für die Rohstoffprüfung benutzt wird. Es wurden einige Veränderungen im Vergleich zu der alten Rezeptur vorgenommen (**Abbildung 2-01**). Der Prozentsatz von Viscalex wird reduziert, um so nahe wie möglich an Industriebedingungen heranzukommen. Diese Reduzierung bewirkt auch eine Verringerung der DMEA-Lösung, weil sich der pH-Wert des Fertigproduktes in einem Bereich von ungefähr 7,7 bis 7,8 befinden muss. Die Menge an Pigmenten wird zum Zweck der Verbesserung der Deckfähigkeit des Lackes erhöht.

	Rezeptnummer	% (w/w) neue Rezeptur	% (w/w) alte Rezeptur
Operation 1 : vorlegen und verrühren			
Daotan 1686	4840.2	23,0	23,0
VEW	8599.5	30,0	30,0
PUR 413	8383.6	13,5	13,5
Operation 2 : unter Rühren zugeben und 5 min. verrühren			
Viscalex HV 30	12099.5	7,6	9,0
Operation 3 : unter Rühren zugeben und 5 min. verrühren			
Lsg. DMEA	12065.0	3,6	4,0
Operation 4 : separat mischen, unter Rühren zugeben und 5 min. verrühren			
Butylglykol	313.1	6,0	6,0
rote Iridin 9504		2,0	0,2
grüne Iridin 9231		2,0	
n-Propanol	204.6	2,0	2,0
Operation 5 : unter Rühren zugeben und 5 min. verrühren			
Maprenal MF 900	4029.0	3,5	3,5
Operation 6 : unter Rühren in angegebener Reihenfolge zugeben und anschließend 15 min. verrühren			
VEW	8599.5	4,8	4,8
n-Butanol	206.2	2,0	2,0

Abbildung 2-01: Vergleich der neuen und alten Testrezeptur für die Rohstoffprüfung

2.1.2) Lackierprogramm

Nach der Erstellung eines Prüflackes muß dieser Lack appliziert werden, um die typischen Eigenschaften beobachten zu können. Für diese Arbeit wurden ausgehend von einem existierenden Programm die geeigneten Applikationsparameter entwickelt (**Tabelle 2**). Das bisher benutzte Programm erlaubt nicht, die Störungen (z.B. Läuferneigung, Nadelstiche, Kocher) auf jedem Blech sichtbar zu machen. Das Ziel ist, die Grenze dieser Störungen zu bestimmen, d.h. die Schichtdicke ab der der Fehler erstmals auftritt.

Tabelle 2: Lackierparameter für die alte und die neue Methode

Parameter	Alte Daten		Neue Daten	
	Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 1	Zyklus 2
Spritzfeldbreite (X) [cm]	60	60	60	60
Spritzfeldhöhe (Y) [cm]	45	25	50	25
Startpunkt (Y_{max}) [cm]	38	38	38	38
Vertikalsprung [cm]	05	05	07	07
Horizontalgeschwindigkeit [0,1 m/s]	05	05	05	05
Zerstäuberluftdruck [bar]	4,5	4,5	3,0	3,0
Hornluftdruck [bar]	5,0	5,0	2,5	2,5
Abluftzeit [s]	60	00	60	00
Spritzpistole	2	2	2	2
Lackausflußmenge [ml/min]	250	250	300	300

Diese neuen Applikationsdaten ermöglichen es, zum einen auf dem lackierten Blech einen besseren Schichtdickenkeil zu erzeugen und zum anderen zwei Bereiche zu erhalten: einen “in Ordnung“ (i.O.)-Bereich, das heißt einen Bereich ohne Störung (zwischen ungefähr 8 und 16µm), und einen “nicht in Ordnung“ (n.i.O.)-Bereich. Die lackierten Bleche werden mit dem FAS vermessen.

Die **Abbildung 2-02** zeigt die Unterschiede der Ergebnisse zwischen der bislang eingesetzten Rezeptur und der neuen, optimierten Rezeptur mit den zugehörigen Applikationsparametern.

Die neue Prüfmethode liefert für die in **Abbildung 2-02** dargestellten Diagramme generell bessere Ergebnisse:

- der Gradient für die Schichtdicke ist gleichmäßiger
- die Helligkeitskurve verläuft in einem begrenzten Bereich, d.h. die Deckfähigkeit und die Wolkigkeit können bestimmt werden.
- die Separation der Oberflächenstruktur in einen i.O. und einen n.i.O. Bereich ist wesentlich deutlicher.

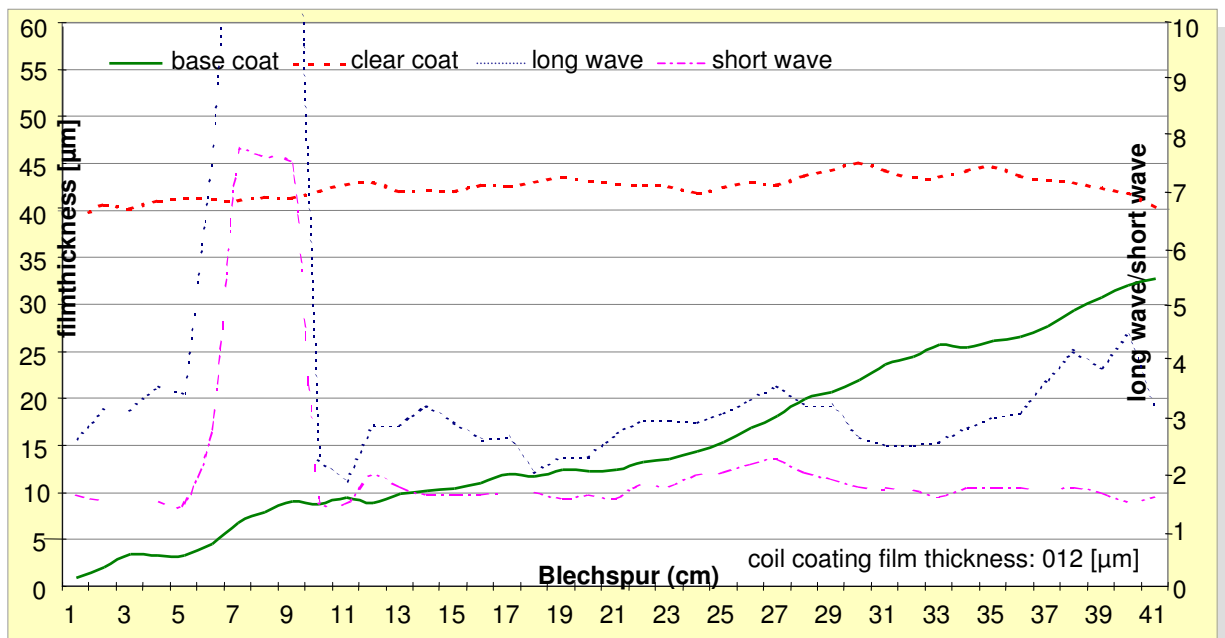
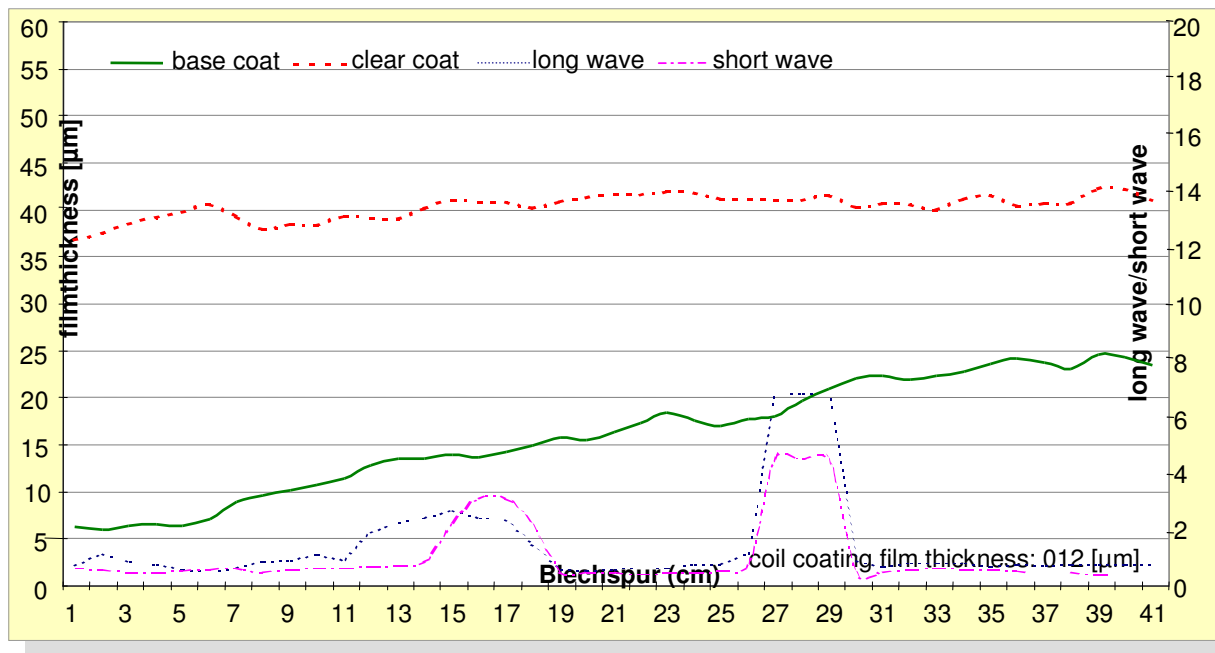
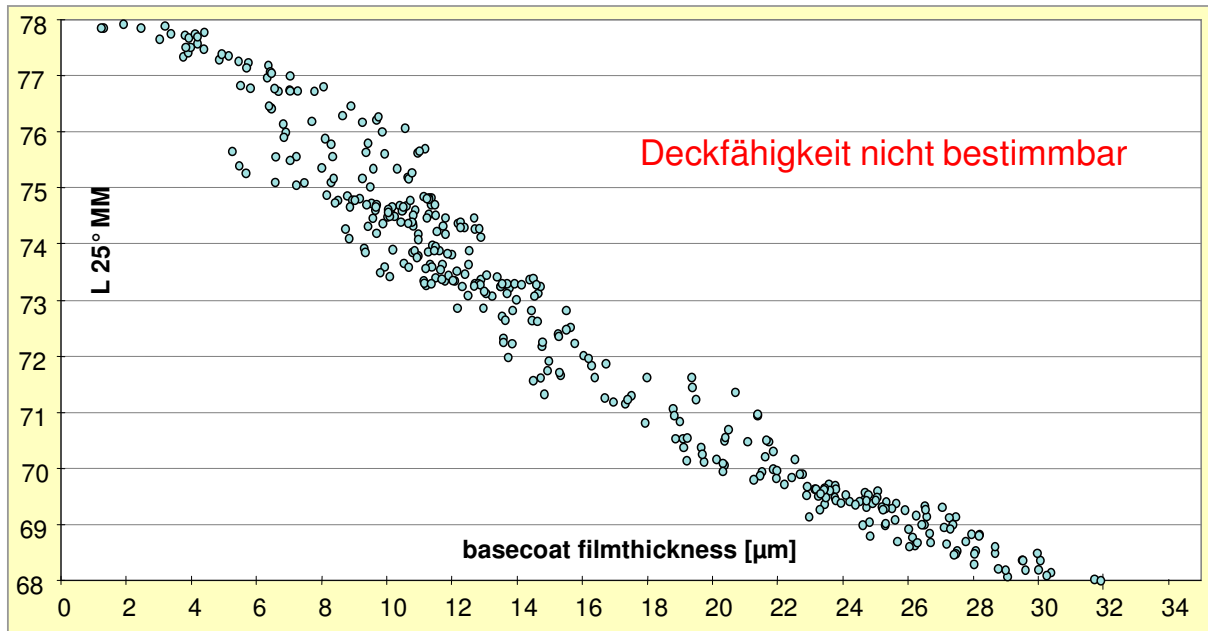
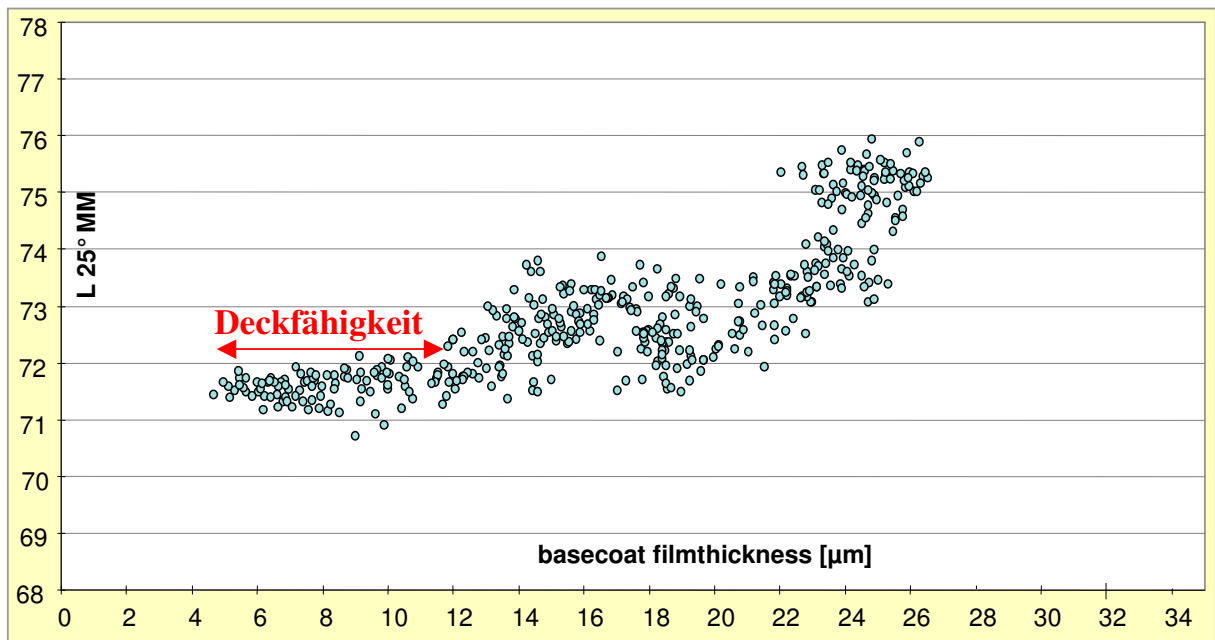
alte Prüfmethode*neue Prüfmethode*

Abbildung 2-02.a): Vergleich der Ergebnisse der alten und der neuen Prüfmethode:

Lackschichtdicke (μm) / Blechspur (cm)

alte Prüfmethode*neue Prüfmethode***Abbildung 2-02.b):** Vergleich der Ergebnisse der alten und der neuen Prüfmethode:Farbzahl (L 25°MM) / Lackschichtdicke (μm)

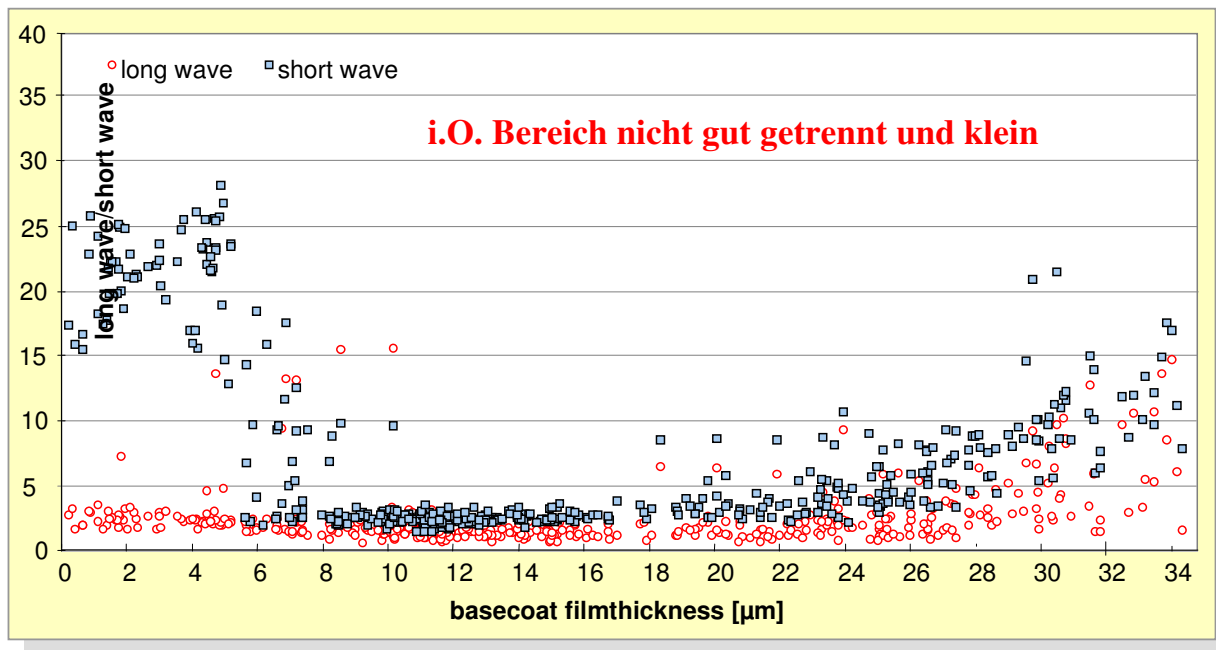
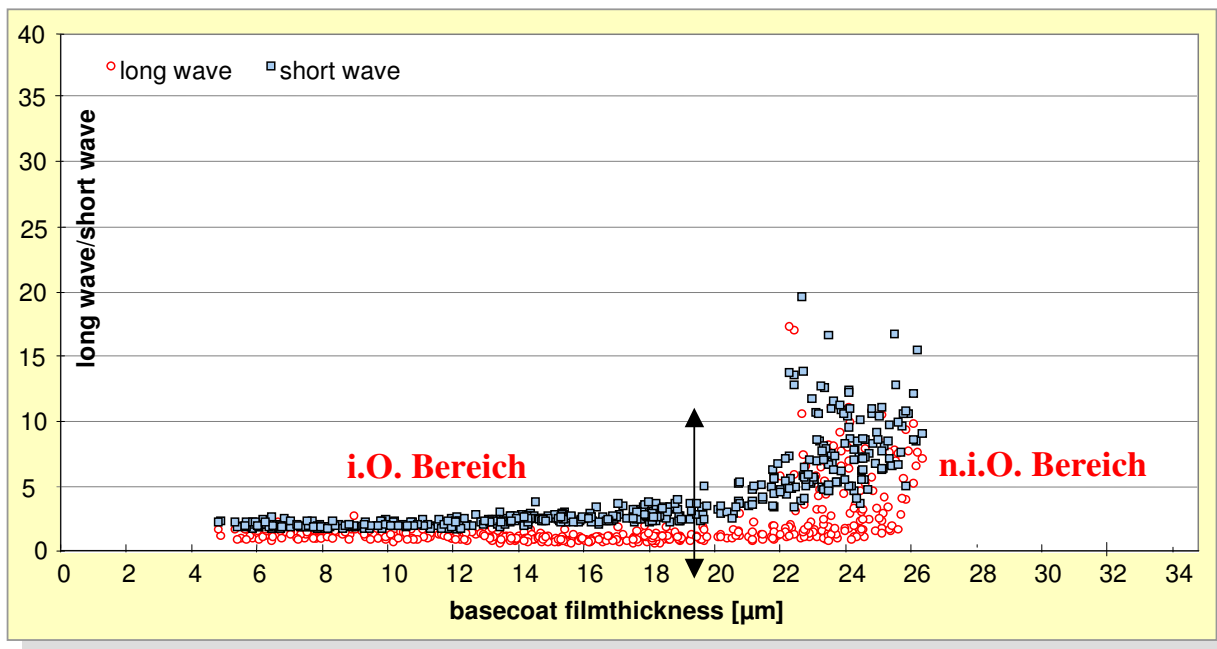
alte Prüfmethode*neue Prüfmethode*

Abbildung 2-02.c): Vergleich der Ergebnisse der alten und der neuen Prüfmethode:

long waves:short waves / Lackschichtdicke (μm)

2.1.3) Reproducibility&Repeatibility (R&R)-Studie

Eine Reproducibility&Repeatibility-Studie wird aufgestellt, um die Leistungsfähigkeit der neuen Rezeptur und der Applikationsparameter zu prüfen. Diese Arbeit sollte von 3 Prüfern und mit 10 verschiedenen Prüflacken durchgeführt werden. Jede Probe muß dabei zweimal getrennt hergestellt und lackiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden aus Zeitgründen nur 6 verschiedene Prüflacke von 2 Prüfern je zweimal hergestellt: das sind die minimalen Bedingungen, um repräsentative Ergebnisse für eine R&R-Studie zu erhalten. Die Unterschiede zwischen den Lacken sind die Rohstoff-Chargen.

Die Ergebnisse der FAS-Auswertung für diese R&R-Studie befinden sich in **Anhang 2**.

Die Lacke a und b (bzw. c und d) wurden von demselben Prüfer hergestellt und mit demselben Lackierautomat lackiert.

Die ersten Ergebnisse zeigen, daß es keine großen Unterschiede gibt: die pH- und Viskositätswerte sind gleich. Es zeigt sich kein Einfluß durch die Prüfer. Die Applikationseigenschaften, wie Dellen, Läuferneigung, Kocher, Nadelstiche zeigen dagegen große Schwankungen, die sich auf den Lab-Application Robot zurückführen lassen. Die Unterschiede stammen von nebensächlichen Parametern, wie zum Beispiel der Luftkappe, dem Druck in der Rohrleitung oder der Lackierkabine. Das sind zwar nur kleine Unterschiede, die aber in ihrer Wirkung die Eigenschaften offensichtlich stark beeinflussen können.

Die R&R-Studie zeigt, daß nur die Ergebnisse an ein und demselben Lackierautomat reproduzierbar und wiederholbar sind und daß der Meßfehler kleiner ist als die durch die Rohstoffe verursachten Schwankungen. Weiterhin haben die vorliegenden Arbeiten auch dazu geführt, daß der Meßfehler für die unterschiedlichen Eigenschaften von Wasserbasislacken durch die FAS-Messung eingegrenzt werden konnte, zum Beispiel :

- Läuferneigung : 1,0µm
- Nadelstiche : 1,5µm
- Kocher : 1,0µm

Diese Werte stellen die Genauigkeit des FAS für die Messung verschiedener Bleche mit demselben Lack dar. Zum Beispiel ist der Läuferneigungswert der FAS-Messung bis auf 1µm bestimmbar.

Die neue Lackrezeptur ermöglicht es, so nah wie möglich an die Industriebedingungen (siehe Viscalex-Prozentsatz) heranzukommen. Das neue Lackierprogramm bietet die Möglichkeit, die meisten Applikationsfehler auf einem Lackierblech zu beobachten. Die **Abbildung 2-02** zeigt, daß die Ergebnisse mit diesen neuen Daten allgemein besser sind. Die R&R-Studie hat schließlich bewiesen, daß die FAS-Methode verlässlich ist und die Ergebnisse sehr genau sind. Aus diesen verschiedenen Gründen wird diese Methode für die Rohstoff-Prüfung verwendet.

2.1.4) Rohstoff-Prüfung

Rohstoffeingang-Prüfung-Routine

Parallel zu den spektroskopischen Arbeiten mit den Rohstoffen und den Nasslacken wird eine Rohstoffeingang-Prüfung durchgeführt, um eine Datenbank für die Oberflächeneigenschaften der Wasserbasislacke aufzubauen.

Diese Arbeit stellt eigentlich die bis jetzt normale Rohstoff-Prüfung dar. Durch diese Rohstoff-Prüfung soll eine Simulations-Methode gefunden werden, die repräsentativ für die Ergebnisse in der Linie ist.

Jeder neu ankommende Rohstoff soll nach der obigen Lackrezeptur und dem obigen Lackierprogramm geprüft werden. Der neue Rohstoff soll mit den alten schon geprüften Rohstoffen verarbeitet werden, um einen neuen Prüflack zu erhalten. Dieser Lack wird auf ein Fingerprint-Blech appliziert und mit dem FAS-Scanner vermessen. Die Ergebnisse werden in einer Tabelle aufgenommen (**Anhang 3**). In dieser Tabelle werden physikalische (pH- und Viskositätswerte) und Oberflächeneigenschaften (Läuferneigung, Nadelstiche, Kocher, Spritznebel-Aufnahme, Helligkeit, Deckvermögen, Strukturmessungen) bestimmt.

Jeder Prüflack unterscheidet sich durch den jeweils neuen Rohstoff, d.h. wenn ein Lack eine signifikante Schwankung in einer geprüften Eigenschaft zeigt, ist es leicht, die Ursache zu bestimmen.

Dieses Verfahren soll die Rohstoff-Qualität in der Linie prüfen: wenn ein Rohstoff mit Hilfe dieser Methode Probleme zeigt, kann überprüft werden, ob derselbe Rohstoff in der Produktion auch Probleme bereitet. Dafür ist das SAP-System, das eigentlich eine Datenbank darstellt, sehr nützlich. Alle Meßwerte eines Rohstoffes oder einer Charge werden in dem SAP-System dokumentiert. Danach ist es möglich, den Weg einer Probe zu verfolgen.

Diese Rohstoff-Prüfung wird außerdem auch als Grundlage für die MIR/ATR-Spektroskopie verwendet. Für diese spektroskopischen Arbeiten werden nur Nasslack-Spektren gemessen, deren FAS-Ergebnisse als Kalibrationswerte für die chemometrische Auswertung verwendet werden.

Viscalex-Einfluß:

Aufgrund dieser Arbeit konnte ein wichtiger Einfluß des Verdickers (Viscalex HV 30) auf einige Eigenschaften gezeigt werden. Das wurde mit Hilfe der Viskositätswerte klargestellt. Nach der Verwendung einiger Viscalex-Chargen hat sich der Viskositätswert signifikant vermindert (**Abbildung 2-03**).

Von diesem Problem waren 4 Viscalex-Chargen betroffen:

- 4231838
- 4231840
- 4241335
- 4241336

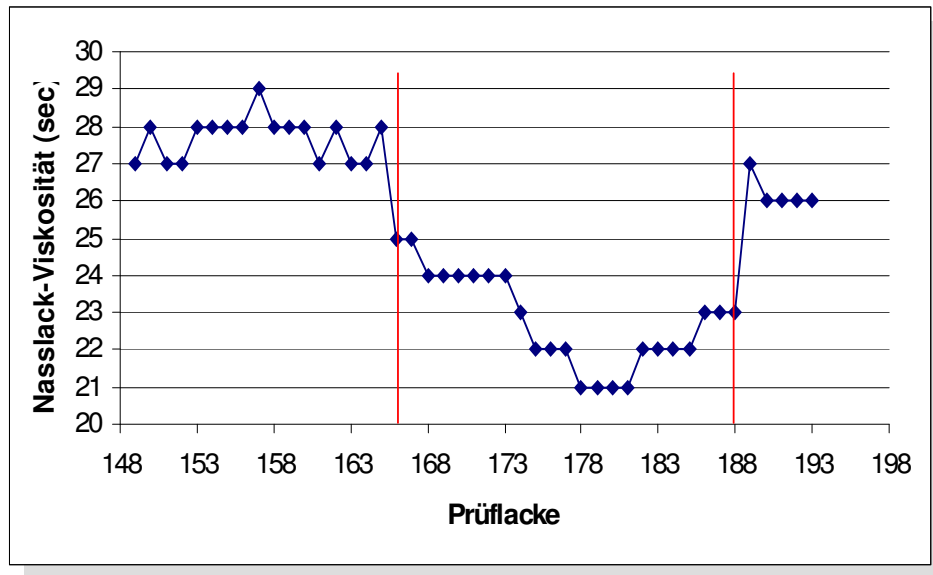


Abbildung 2-03: Einfluß der Viscalex-Chargen auf die Nasslack-Viskosität

In der **Abbildung 2-03** wird der Bereich, in dem die vier Viscalex-Chargen verwendet wurden, durch zwei roten Linien begrenzt. Vor diesem Bereich betrug der Viskositätswert etwa 27 sec. Die Prüflacke, die mit diesen vier Viscalex-Chargen hergestellt wurden, zeigen Viskositäts-werte um 23 sec. Dieser Unterschied von 4 sec (15% Abweichung) kann nicht auf einem Meßfehler beruhen, sondern muß auf einen Rohstoff-Qualitätsfehler zurückgeführt werden.

Für die Läuferneigungsgrenze ist es ebenfalls möglich, den Einfluß der Viscalex-Chargen zu zeigen (**Abbildung 2-04**).

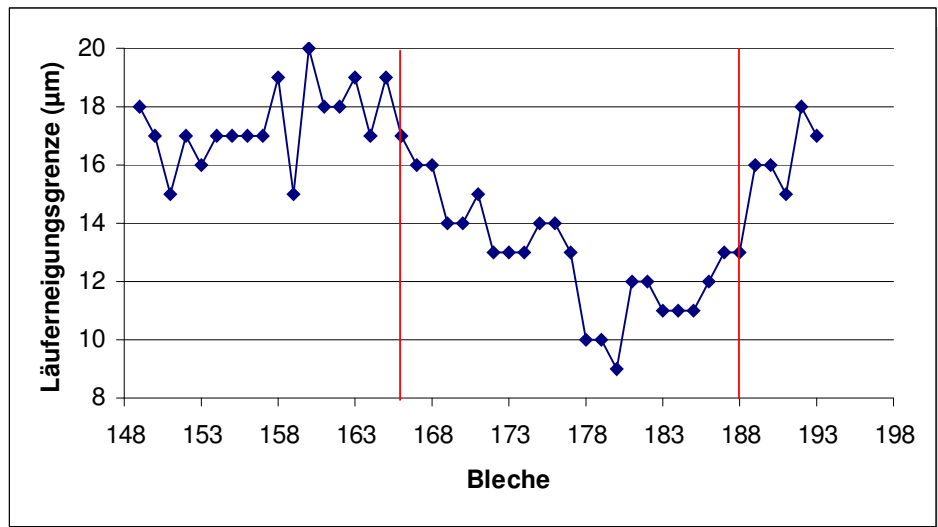


Abbildung 2-04: Einfluß der Viscalex-Chargen auf die Läuferneigungsgrenze

Mit Hilfe des SAP-Systems kann man nachweisen, welche Produkte diese Chargen zu einem signifikanten Prozentsatz enthalten.

Im Vergleich zu anderen Viscalex-Chargen zeigen diese vier Chargen vermehrt Qualitäts-Probleme: die meisten Materialien, die z.B. mit der Charge 4231840 formuliert wurden, machten Probleme bei der Ablaufneigung, dem Festkörper, dem pH-Wert sowie dem Kocher.

Dieses Beispiel demonstriert, daß die Qualität des Viscalex auch im Labor unter bestimmten Bedingungen geprüft werden kann. Wenn eine signifikante Schwankung bei der Rohstoff-Prüfung festgestellt wird, bewirkt der Rohstoff auch Probleme in der Produktion.

Die Rohstoff-Prüfung hat ihre Wirksamkeit gezeigt:

- diese Methode erlaubt mit einer guten Genauigkeit, die verschiedenen Eigenschaften zu bestimmen.
- Die Ergebnisse haben auch eine gute Wiederholbarkeit.
- Die Prüfung ist empfindlich auf die Qualität der Rohstoffe (siehe den Viscalex-Einfluß).

Diese Schlußfolgerungen erlauben, die FAS-Ergebnisse als Referenzwerte den spektroskopischen Prüfungen zu Grunde zu legen.

2.2) **NIR-Methode**

Die Entwicklung der FAS-Methode hat gezeigt, daß die neue Lackrezeptur und die neuen Lackierparameter bessere Ergebnisse geliefert haben. Die R&R-Studie hat die Gültigkeit der Methode bestärkt. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte es möglich sein, mit den spektroskopischen Daten eine chemometrische Auswertemethode aufzubauen.

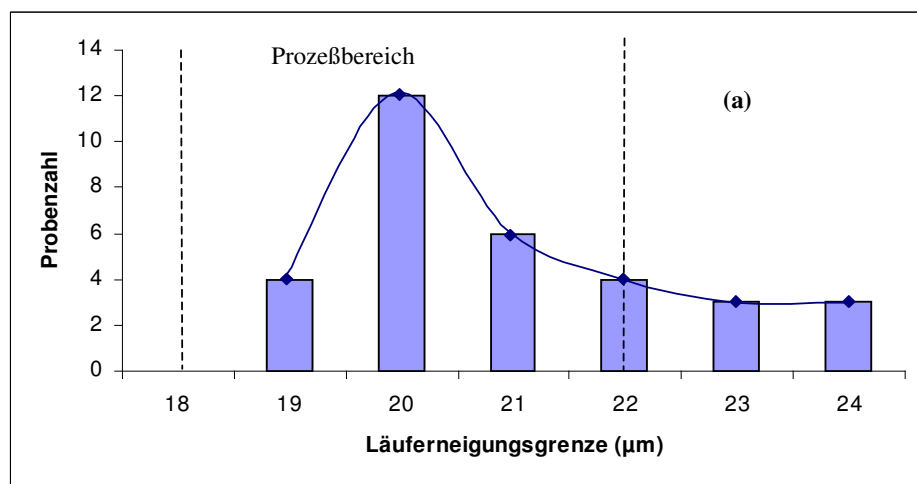
Diese Testmethode soll auch den Einfluß der Rohstoff-Qualität auf das Lack-Fertigprodukt bewerten und später erlauben, ein System zu entwickeln, das die verschiedenen Eigenschaften vorhersagt. Dazu werden Lacke mit unterschiedlichen Chargen eines bestimmten Rohstoffes hergestellt (bei gleichbleibender Qualität der restlichen Rohstoffe).

2.2.1) Daotan-Prüfung

FAS-Ergebnisse

Mit den FAS-Ergebnissen können einige Oberflächeneigenschaften (wie z.B. die Läuferneigungs-, die Nadelstich- und die Kochergrenze) bestimmt werden. Jeder Lack, also jede Probe, hat einen bestimmten Wert für diese verschiedenen Eigenschaften. Im **Anhang 4** sind die restlichen FAS-Ergebnisse aufgeführt.

Die **Abbildung 2-05** zeigt die Verteilung der Probenzahlen gegen die Läuferneigungs- (a), die Nadelstich- (b) und die Kochergrenze (c).



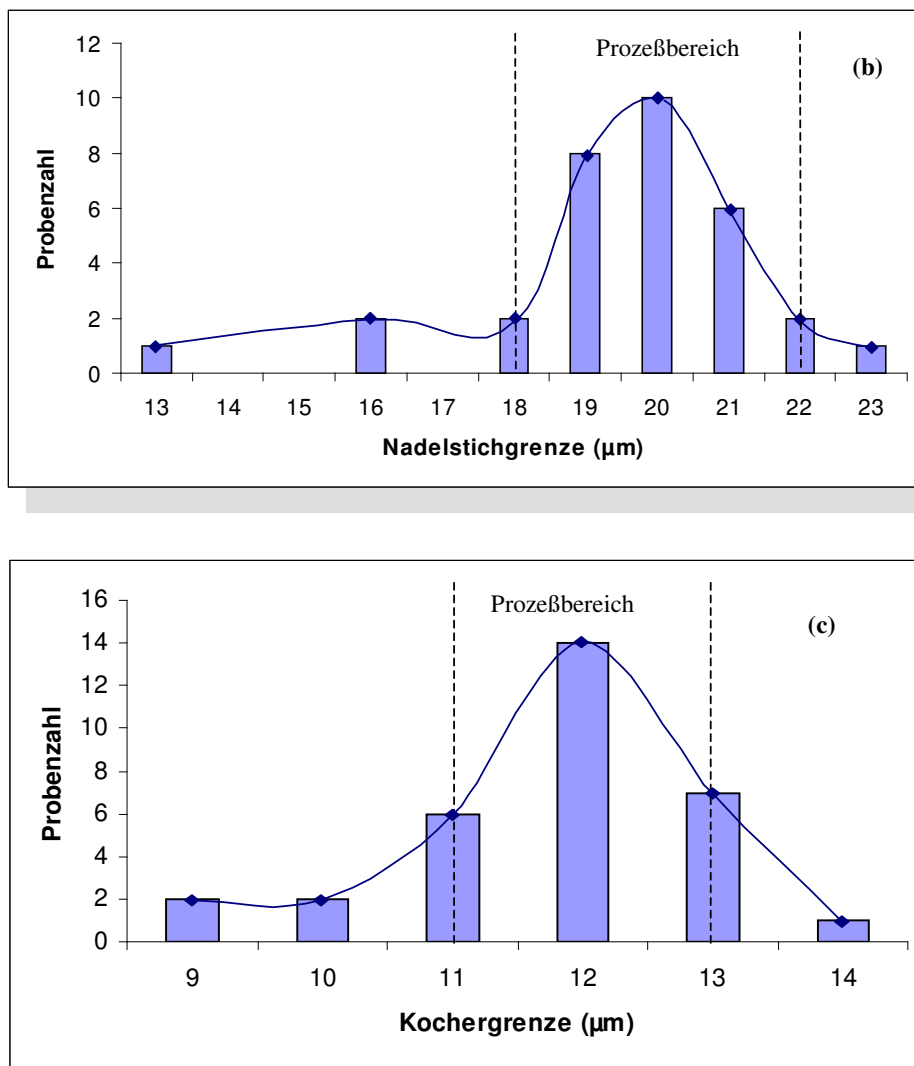


Abbildung 2-05: Histogramme zur Läuferneigungsgrenze (a),
Nadelstichgrenze (b) und Kochergrenze (c)

Diese Graphik ermöglicht es, drei unterschiedliche Bereiche einzugrenzen:

- einen Prozeßbereich, in dem sich mindestens 50% der Proben befinden. Der höchste Wert dieses Bereiches entspricht dem Medianwert (20µm für die Läuferneigungsgrenze, 20µm für die Nadelstichgrenze und 12µm für die Kochergrenze). Dieser Bereich kann als Standardabweichung des Medianwertes betrachtet werden. Diese Auswahl wird so definiert, weil sich für diesen Fall die meisten Werte in diesem Standardabweichungsbereich befinden. Die Standardabweichung stellt den Unterschied zwischen den gemessenen Werten und dem Mittelwert dar und wird durch die folgende Beziehung beschrieben:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Gleichung 36})$$

N : Zahl der Meßwerte

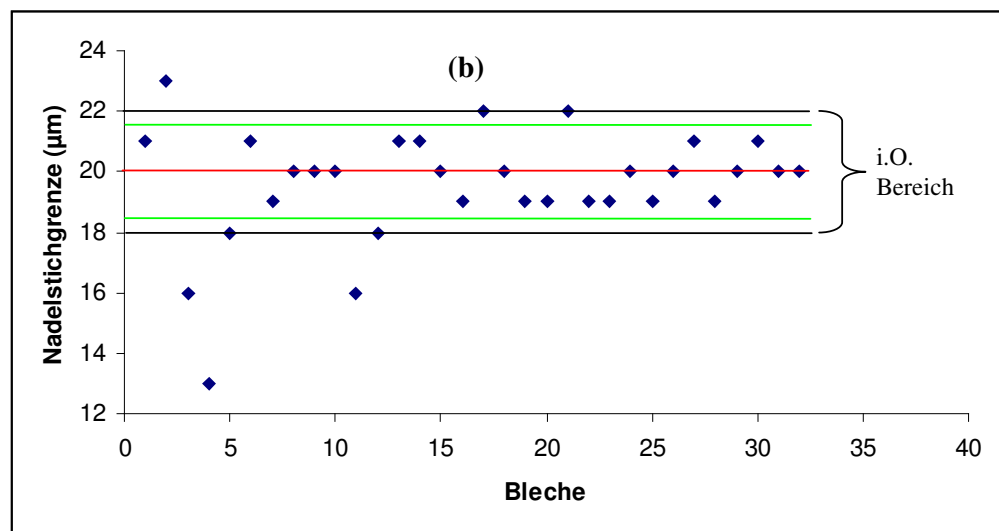
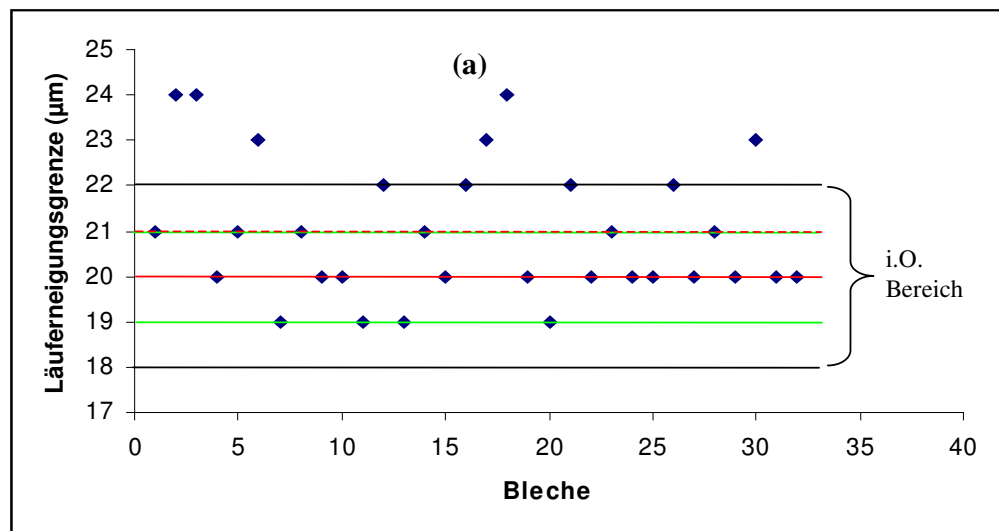
x_i : Wert für die Probe i

\bar{x} : Mittelwert

- einen Vor- und Nach-Prozeßbereich, in denen nur wenige Proben auftreten.

Mit diesen Daten ist es möglich, eine graphische Darstellung zu der Statistik der Läuferneigungs-, Nadelstich- und Kochergrenze zu zeichnen (**Abbildung 2-06**). Darin werden der Medianwert (rote Linie) und ein Toleranzbereich, entsprechend der Standardabweichung (schwarze Linien), dargestellt.

Der Medianwert ist näher an der Realität als der Mittelwert (rote gepunktet Linie). Für die Nadelstich- und Kochereigenschaften sind der Median- und der Mittelwert gleich. Die Bleche, deren Werte zu dem Toleranzbereich gehören, werden als i.O. Bleche betrachtet. Die grünen Linien entsprechen dem R&R-Meßfehler. Für die Auswertung der Kochergrenze entspricht der R&R-Meßfehler dem Toleranzbereich.



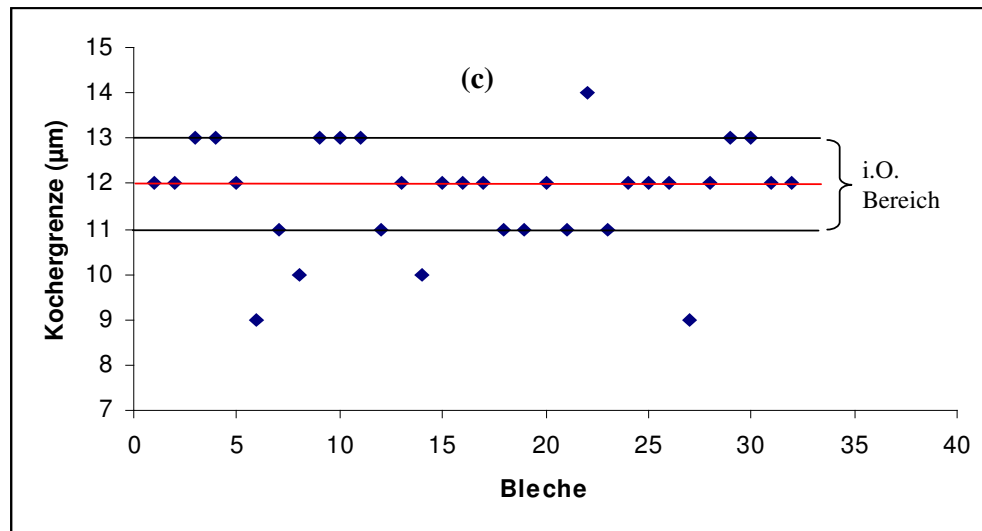


Abbildung 2-06: Graphische Darstellung zur Statistik der Läuferneigungsgrenze (a), der Nadelstichgrenze (b) und der Kochergrenze (c)

NIR-spektroskopische Ergebnisse

Die Idee, die NIR-Spektroskopie als Rohstoff-Kontrollmethode zu benutzen, beruht auf der Tatsache, daß die o.g. Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung des Lackes abhängen. Deshalb sollte es möglich sein, Qualitätsunterschiede über die NIR-Spektren zu erkennen und diese mit Hilfe einer chemometrischen Auswertemethode vorherzusagen.

Für die Erstellung einer korrekten NIR-spektroskopischen Kalibration ist eine ausreichend große Referenzprobenanzahl mit einer repräsentativen Varianz erforderlich.

Die NIR-Spektroskopie kann als quantitative Methode eingesetzt werden, die es ermöglicht, die Eigenschaftswerte einer Probe durch die Auswertung ihres NIR-Spektrums vorherzusagen.

Um eine Eichkurve für verschiedene Störungen aufzubauen, werden Spektren von 31 Daotan-Mustern mit Hilfe einer Messsonde, die direkt in die Lösung getaucht wird, in Transflexion vermessen. Für jede Probe werden 3 Messpunkte an verschiedenen Probenpositionen durchgeführt.

Das verwendete Gerät ist ein Bühler (jetzt Büchi) FT-NIR Spektrometer mit einer lichtleitergekoppelten Sonde. Die statistische Auswertung wurde mit der BCAP-Software (Bühler Chemical Analytic Package) durchgeführt.

Die **Abbildung 2-07** zeigt als Beispiel das NIR-Transflexionsspektrum einer Daotan-Probe. Von dieser Charge wurden 3 Spektren vermessen.

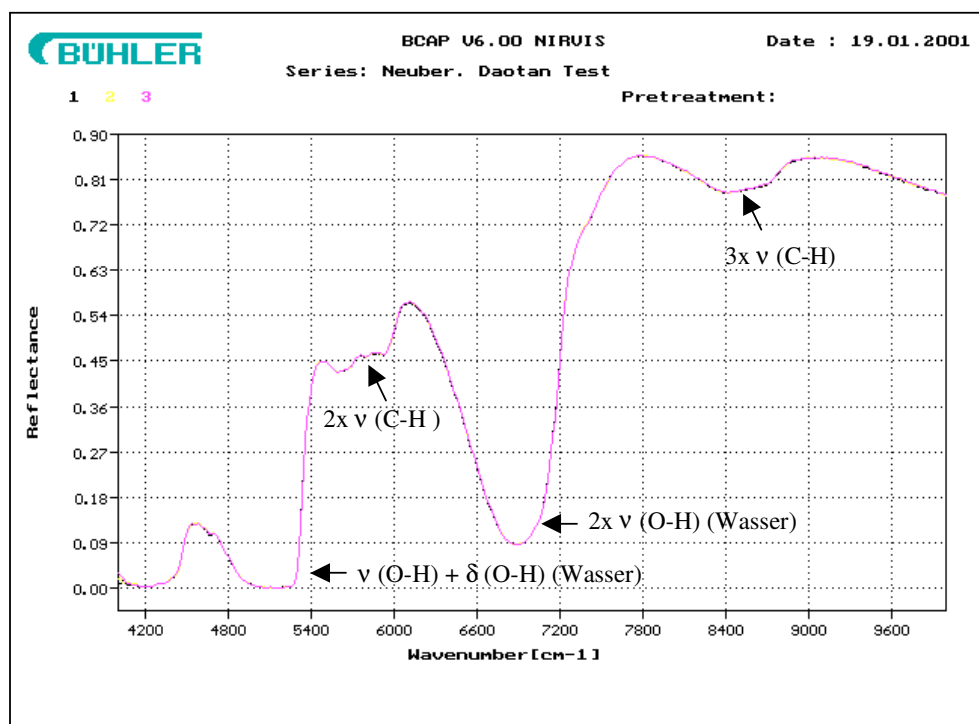


Abbildung 2-07: NIR-Transflexionsspektrum der Daotan-Charge 1686 48402-2067026

(Transflexion, Temperatur=23°C, Spaltweite=0,5mm entsprechend einer Schichtdicke=1mm)

Auswertung für Läuferneigung

Zur quantitativen Auswertung wurden nur 90 Spektren der insgesamt 96 herangezogen (2 Proben wurden nicht berücksichtigt, weil die Qualität ihrer Lösungen schon schlechter wurde). Wegen zu hoher Absorption wird der Bereich zwischen 4000-5400 cm^{-1} nicht ausgewertet.

Die Kalibrierung wurde mit 63 Spektren, in Absorbanz und der 1. Ableitung als Datenvorbehandlung durchgeführt. Für die Erstellung des PLS-Kalibrationsmodelles wurden 7 Faktoren gewählt. Diese Zahl entspricht einem Kompromiß, der dem kleinsten Unterschied zwischen dem SEE-Wert (Standard Error of Estimate) und dem SEP-Wert (Standard Error of Prediction) (Abbildung 2-08) entspricht. Der SEE entspricht dem Fehler für die Kalibrationswerte und der SEP dem Fehler für die Validationswerte.

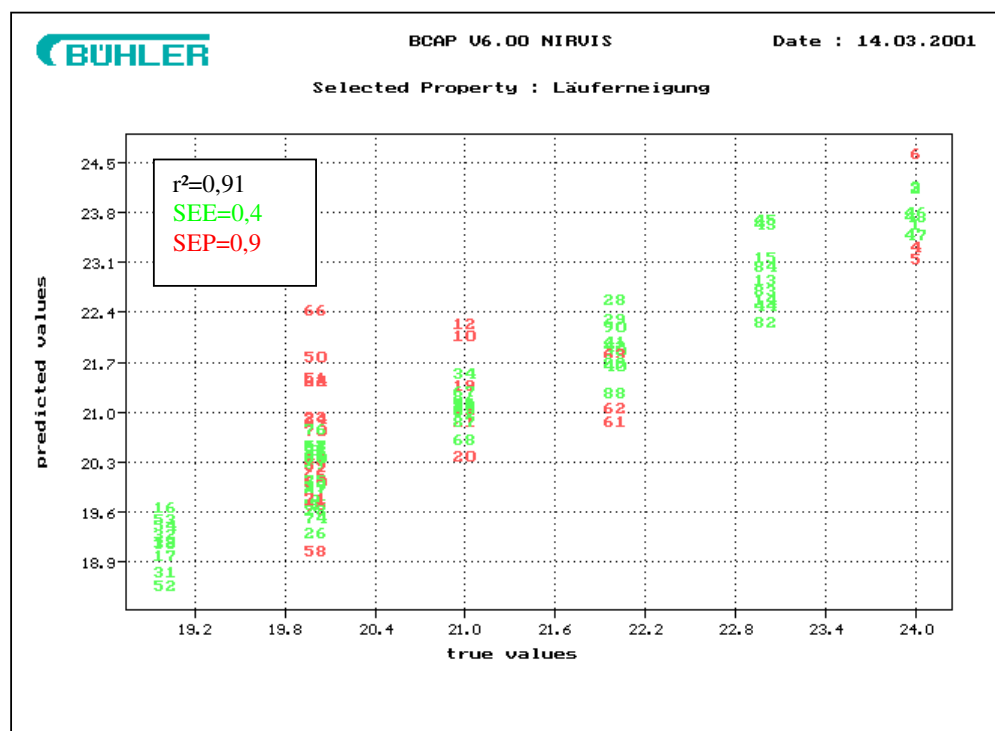


Abbildung 2-08 : PLS-Modell: Auftragung der vorhergesagten (predicted) gegen die tatsächlichen (true) Werte der Läuferneigung für die Kalibrierung (63 Spektren) und Validierung (27 Spektren)

Mit Hilfe der **Abbildung 2-06** wurden die Proben in i.O.- und n.i.O.-Proben sortiert. Entsprechend der Referenzanalyse werden 72 Spektren als i.O. betrachtet und 18 als n.i.O. Um eine Diskriminierung auf Basis der NIR-spektroskopischen Daten zu erzielen, wurden von den zugehörigen Absorbanzspektren die 1. Ableitungen gebildet und anschließend ein PCA (Principal Component Analysis)-Modell erstellt (**Abbildung 2-09**).

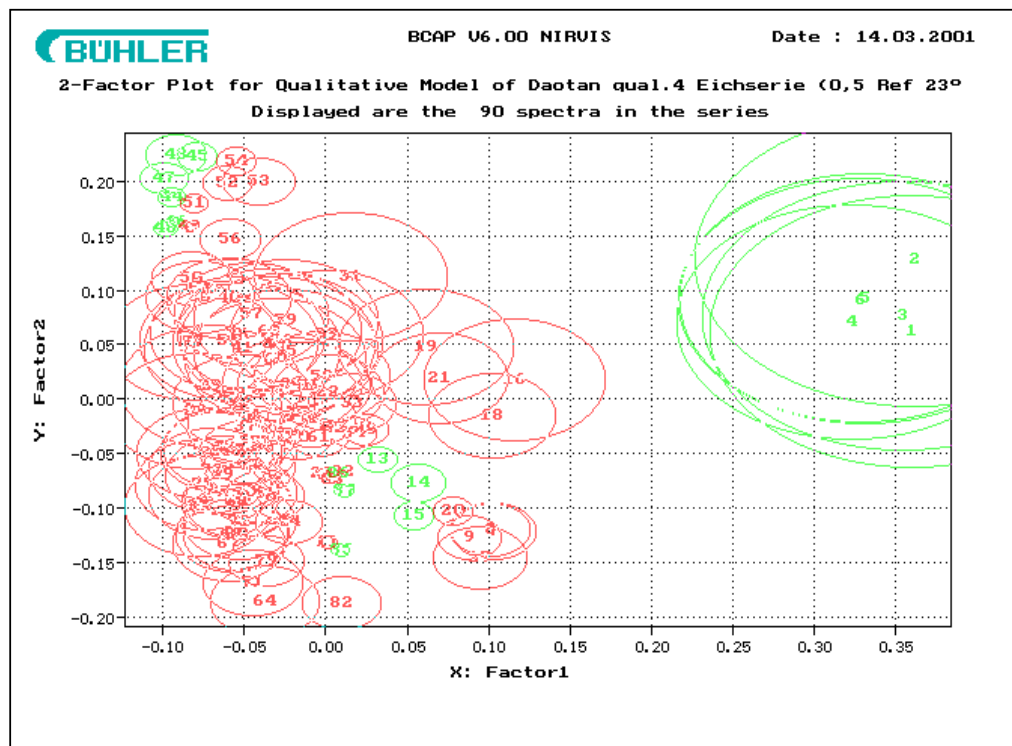


Abbildung 2-09: Score-Plot des PCA-Modells für i.O.-Proben und n.i.O.-Proben

Wie **Abbildung 2-09** zeigt, erlaubt das PCA-Modell auf Basis der NIR-spektroskopischen Daten keine eindeutige Trennung zwischen i.O.- und n.i.O.-Proben.

Auswertung für Nadelstiche

Mit 90 Absorbanz-Spektren (63 für die Kalibrierung und 27 für die Validierung) wird nach Bildung der 1. Ableitung mit 7 Faktoren ein PLS-Modell für Nadelstich erstellt (**Abbildung 2-10**).

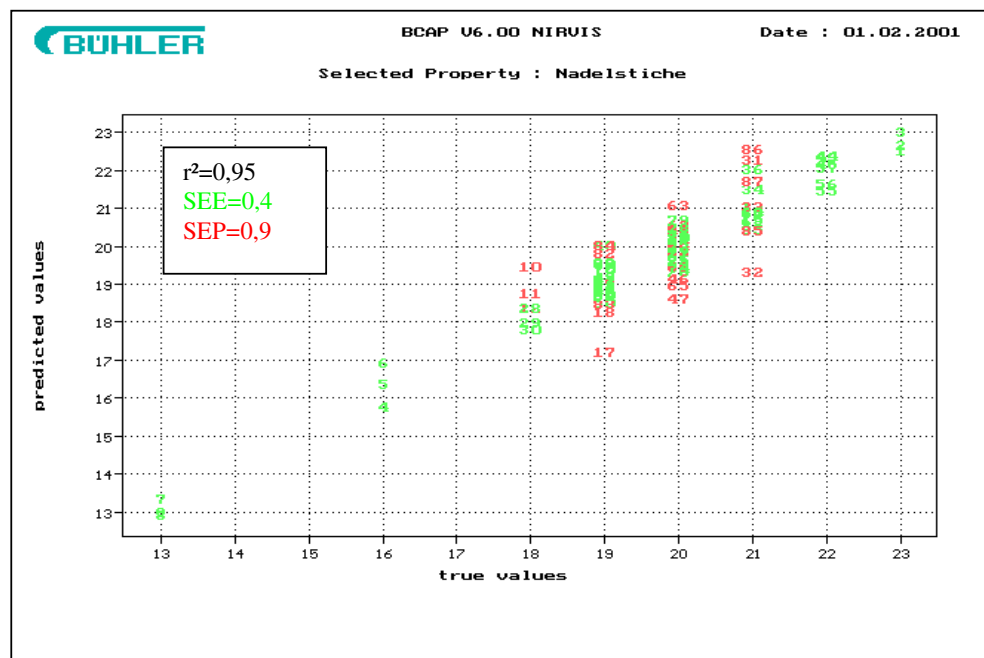


Abbildung 2-10 : PLS-Modell: Auftragung der vorhergesagten (predicted) gegen die tatsächlichen (true) Werte der Nadelstiche für die Kalibrierung (63 Spektren) und Validierung (27 Spektren)

Für die qualitative Auswertung werden 90 Absorbanz-Spektren nach dem Kriterium i.O. und n.i.O. mit 4 Faktoren im Rahmen eines PCA-Modells sortiert (**Abbildung 2-11**).

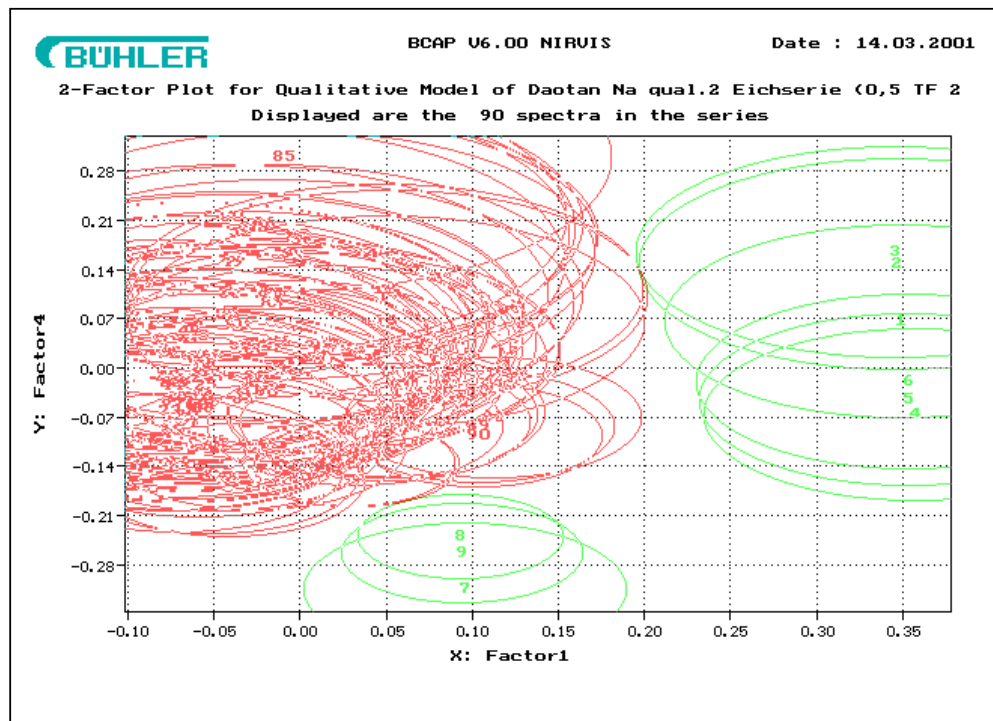


Abbildung 2-11: Score-Plot des PCA-Modells für i.O.-Proben und n.i.O.-Proben

Diesmal sind die Ergebnisse zumindest optisch besser: es gibt keine Überlappung von i.O.- und n.i.O.-Proben.

Im nächsten Schritt wurden diese Ergebnisse mit 3 Daotan-Testproben validiert:

- normale Rohstoffprüfung, um die Störungen durch FAS-Auswertung zu ermitteln.
- Messung der NIR-Spektren der Daotan-Testproben
- Vorhersagen der Läuferneigungs- und Nadelstichwerte.
- Vergleich der FAS und NIR Werte, um die NIR-Testmethode zu überprüfen.

Die verschiedenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 3 : Vergleich zwischen den gemessenen (FAS) und den vorhergesagten (NIR) Werten mit 3 Daotan-Testproben

	QUANTITATIVE ERGEBNISSE				QUALITATIVE ERGEBNISSE			
	Läuferneigung		Nadelstiche		Läuferneigung		Nadelstiche	
	FAS	NIR	FAS	NIR	FAS	NIR	FAS	NIR
Test 1	17	21	20	21	n.i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
Test 2	18	22	19	22	i.O.	n.i.O.	i.O.	i.O.
Test 3	17	20	20	19	n.i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O.

Die Ergebnisse sind widersprüchlich: die Unterschiede zwischen den über FAS gemessenen und den über NIR vorhergesagten Werten sind ziemlich groß. Mehrere Gründe könnten diese Unterschiede erklären:

- das Alter der Proben \Rightarrow einigen Daotan-Chargen wurden seit 5 Monaten gelagert, die anderen Bestandteile, die konstant bleiben sollen, altern ebenfalls.
- der Zeitraum zwischen der Formulierung der Lacke mit unterschiedlichen Daotan-Chargen und der NIR-Messung dieser Chargen (1 Monat)
- der Zeitraum zwischen der NIR-Messung der Proben für die Erstellung der Kalibration und der NIR-Messung der Testproben für die Validierung (2 Monate)

Kinetisches Verhalten der 4 Hauptrohstoffe:

Eine kinetische Prüfung wurde durchgeführt, um zu sehen, ob das Alter der Proben einen großen Einfluß auf die Qualität des Rohstoffes spielt. Dafür wurde dieselbe Charge für jeden Rohstoff in bestimmten Zeitintervallen NIR-spektroskopisch gemessen. Diese Arbeit hat sich über 6 Wochen erstreckt und die Chronologie der Messungen für jede Charge ist nachfolgend aufgeführt:

- NIR-spektroskopische Messung nach 1 Tag
- NIR-spektroskopische Messung nach 2 Tage
- NIR-spektroskopische Messung nach 3 Tage
- NIR-spektroskopische Messung nach 4 Tage
- NIR-spektroskopische Messung nach 1 Woche
- NIR-spektroskopische Messung nach 2 Wochen
- NIR-spektroskopische Messung nach 3 Wochen
- NIR-spektroskopische Messung nach 1 Monat
- NIR-spektroskopische Messung nach 6 Wochen

Diese verschiedenen Spektren werden mit Hilfe einer chemometrischen Auswertung (PCA) zeigen, wie die Qualität des Rohstoffes mit der Zeit schwankt. In der **Abbildung 2-12** wird der Einfluß der Zeit auf eine Daotan-Charge (Chargen-Nummer: 2098382) im Rahmen einer PCA gezeigt. Für die PCA-Auswertung wurden die Absorbanz-Spektren mit Normierung als Daten-Vorbehandlung mit 4 Faktoren durchgeführt.

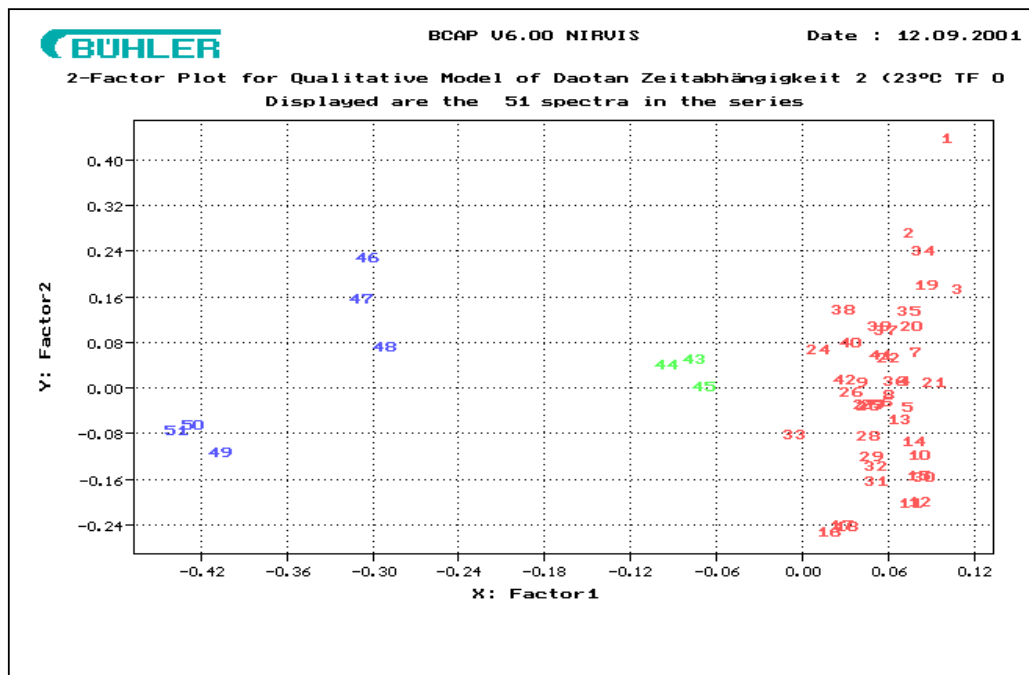


Abbildung 2-12: PCA-Modell der Daotan-Charge 2098382

Diese Graphik zeigt, daß es möglich ist, die Qualitätsentwicklung einer Daotan-Charge als Funktion der Standzeit zu verfolgen. Die roten Symbole entsprechen den ersten Messungen bis drei Wochen. Das bedeutet, daß die Probe während 3 Wochen etwa stabil bleibt: während dieser Periode gibt es keine signifikante Qualitätsänderung. Nach drei Wochen tritt ein deutlicher Unterschied (grüne Symbole) auf, d.h. die Qualität der Daotan-Charge fängt an, sich nach drei Wochen zu ändern: sie verschlechtert sich. Diese Tendenz setzt sich mit den Proben, die nach einem Monat (Messpunkte 46, 47, 48) und nach sechs Wochen (Messpunkte 49, 50, 51) gemessen wurden, fort.

Aus diesen Untersuchungen kann der Zeitraum, in dem die Daotan-Charge verwendet werden sollte, ohne daß die Qualität Einbußen erleidet, hergeleitet werden.

Dieselbe Arbeit wurde auch für die anderen Rohstoffe (PUR 413, Viscalex HV 30, Maprenal MF 900) durchgeführt.

Die folgenden Abbildungen zeigen den Einfluß der Standzeit auf die verschiedenen Rohstoffe.

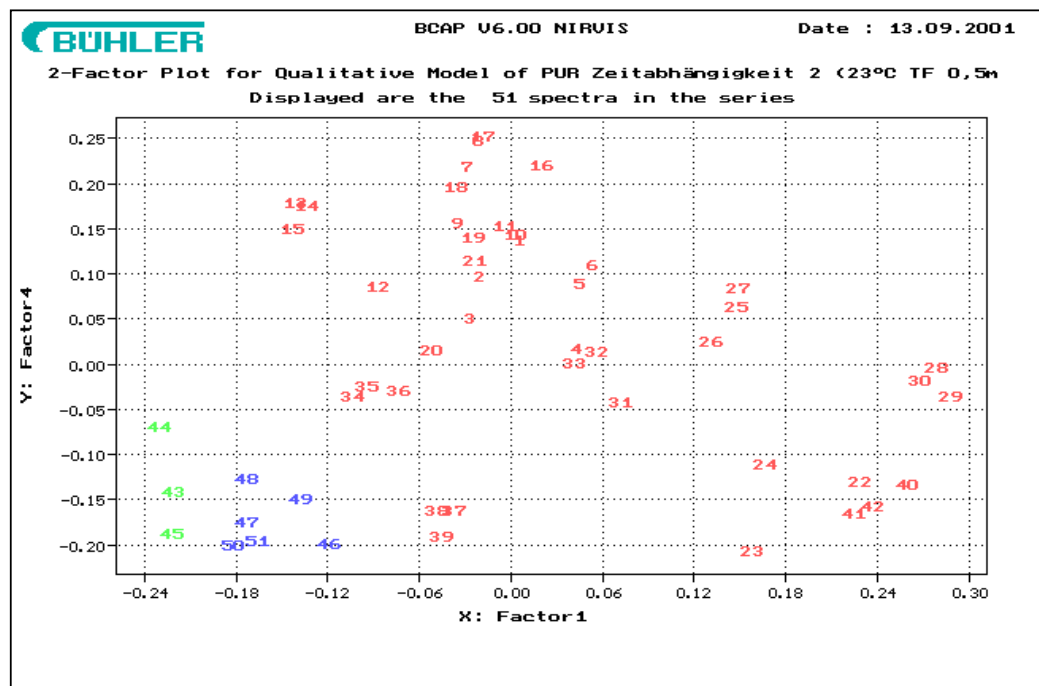


Abbildung 2-13: PCA-Modell zur Zeitabhängigkeit der Qualität der PUR-Charge 4149788

Datenvorbehandlung: Absorbanz, **Faktoren:** 4

Für die PUR-Charge ist es schwieriger, einen Trend der Degradation zu erkennen. In der Tat konzentriert sich die Verteilung für die ersten Messungen nicht auf einen bestimmten Bereich. Aber die Proben, die nach drei Wochen und mehr (Messpunkte 43-44-45, 46-47-48, 49-50-51) gemessen wurden, fallen in einem kleinen Score-Raum zusammen. Ein Zeitraum für die Verwendung der PUR-Proben kann aber auch bestimmt werden: innerhalb von 3 Wochen.

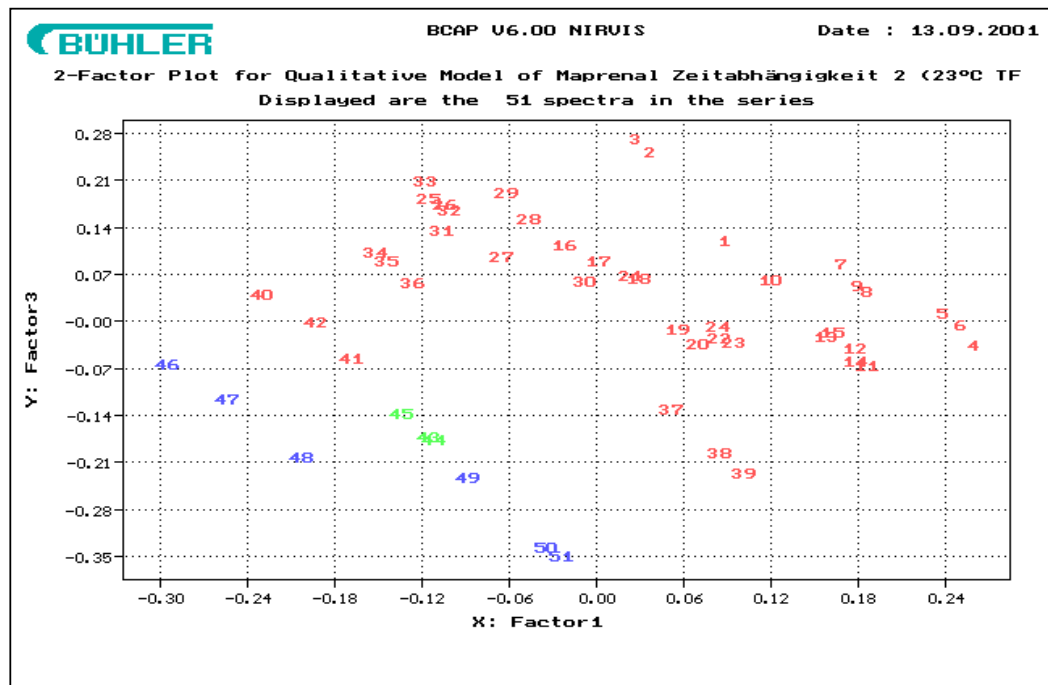


Abbildung 2-14: PCA-Modell zur Zeitabhängigkeit der Qualität der Maprenal-Charge 2096881; **Datenvorbehandlung:** Absorbanz; **Faktoren:** 5

Für die Maprenal-Charge deutet sich auch eine Qualitätsentwicklung als Funktion der Standzeit an. Allerdings ist keine scharfe Trennung für den Zeitraum der Verwendung erkennbar. Die maximale Standzeit liegt bei etwa zwei Wochen.

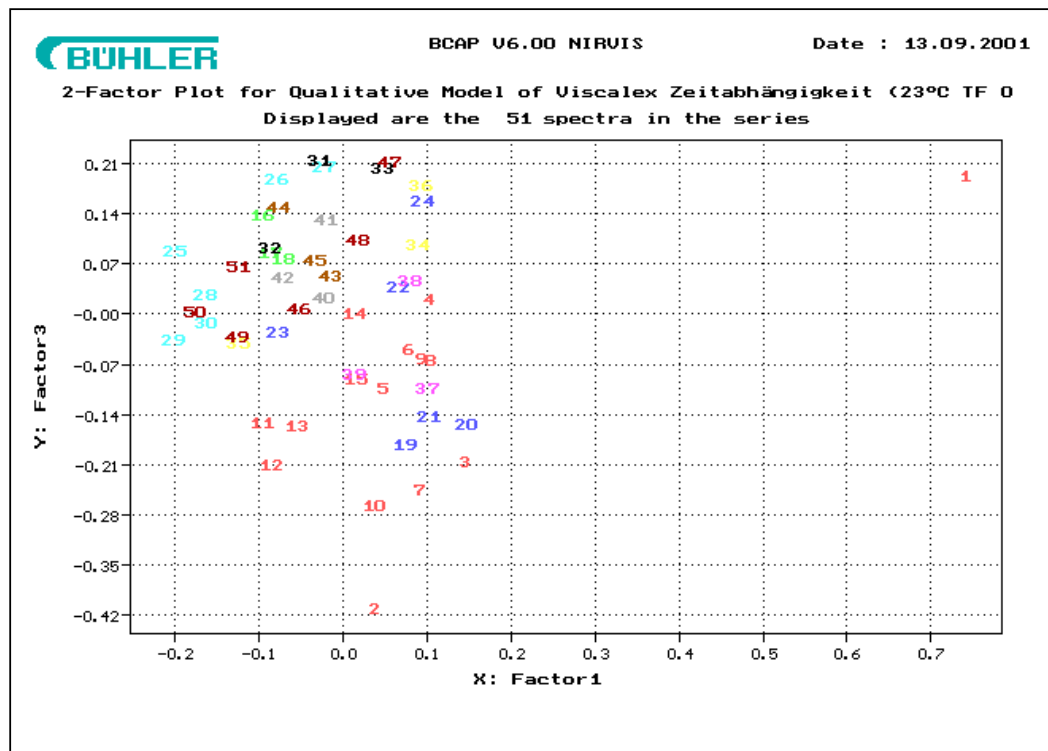


Abbildung 2-15: PCA-Modell zur Zeitabhängigkeit der Qualität der Viscalex-Charge 4131740; **Datenvorbehandlung:** Absorbanz + Normalisierung; **Faktoren:** 4

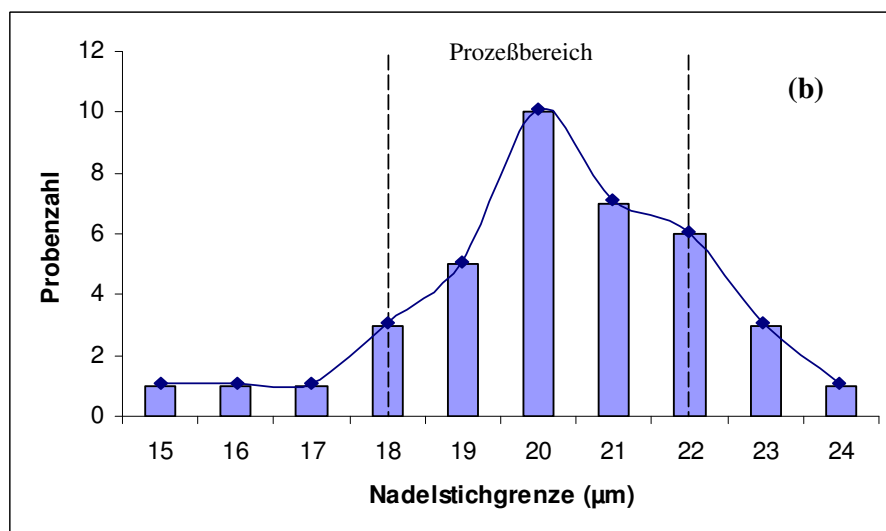
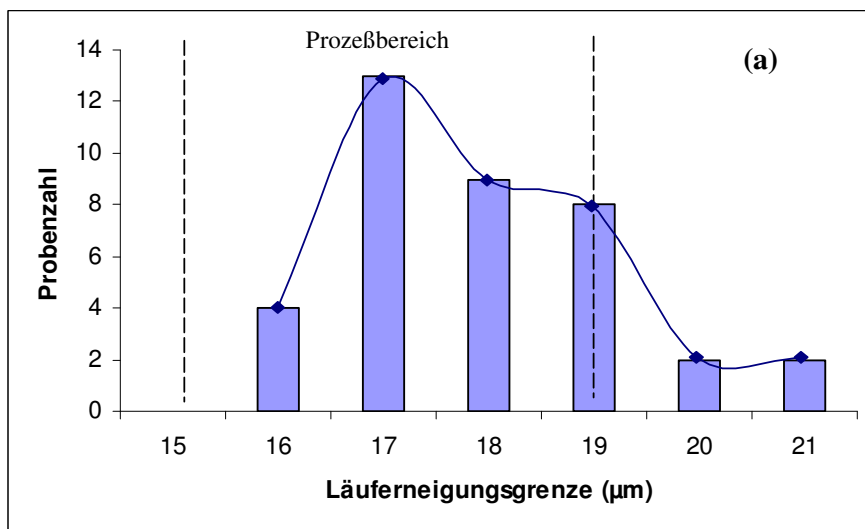
Die **Abbildung 2-15** lässt den Schluss zu, dass sich die Qualität der Viscalex-Probe als Funktion der Standzeit nicht ändert.

Um die Testmethode zu verbessern, wird ein neuer Ansatz, der diese unterschiedlichen Punkte berücksichtigt aufgestellt, aber diesmal mit PUR-Chargen. Die NIR-spektroskopischen Messungen der Rohstoffe werden am gleichen Tag, an dem sie formuliert werden, ausgeführt. Die Testproben werden zeitgleich mit den Prüflacken, die für die Eichkurve verwendet werden, hergestellt.

2.2.2) PUR-Prüfung

FAS-Ergebnisse

Das Verfahren ist dasselbe wie für die Daotan-Prüfung. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse gezeigt.



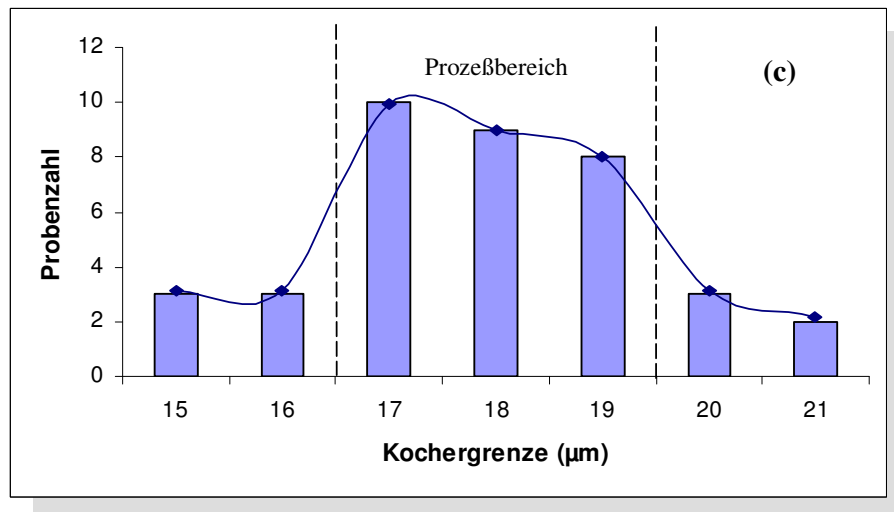
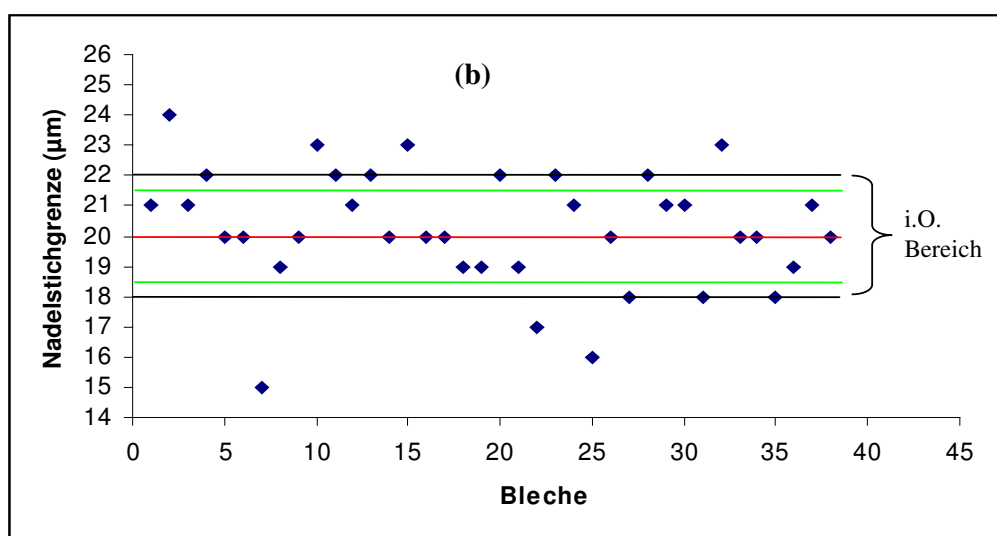
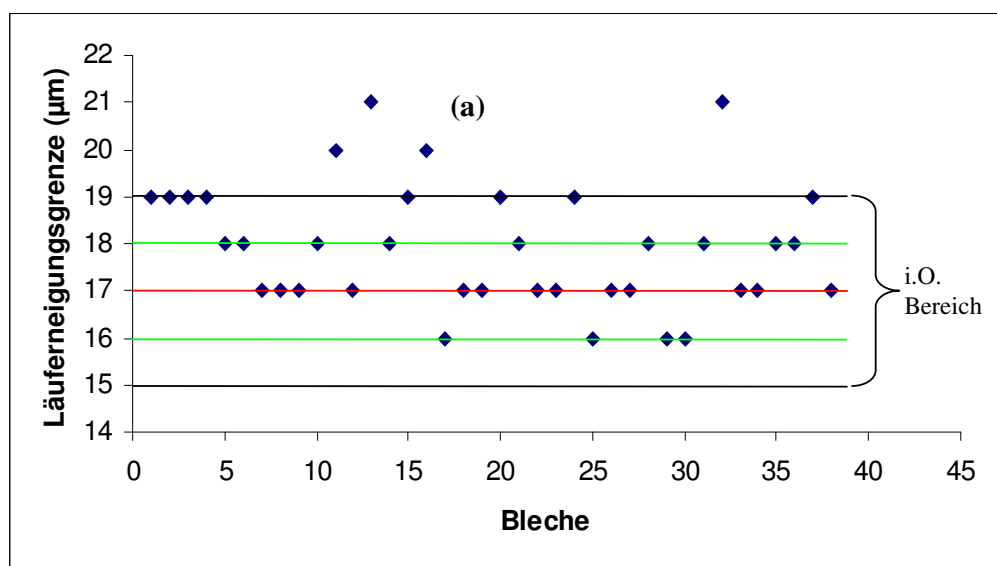


Abbildung 2-16: Histogramme zur Läuferneigungsgrenze (a),
Nadelstichgrenze (b) und Kochergrenze (c)

Die restlichen FAS-Ergebnisse für diese PUR-Prüfung befinden sich im **Anhang 5**.

Mit den Läuferneigungs-, Nadelstich- und Kocherwerten ist es möglich, einen Medianwert (rote Linie) und einen Toleranzbereich, entsprechend der Standardabweichung (schwarze Linien) zu berechnen: für die Läuferneigungswerte wird dieser Bereich zweimal so groß wie die Standardabweichung, weil viele Proben einen Wert von 19µm haben. Die Bleche, deren Werte zu diesem Toleranzbereich gehören, werden als i.O. Bleche betrachtet. (**Abbildung 2-17**). In diesem Fall sind der Median- und Mittelwert gleich. Die grünen Linien entsprechen dem R&R-Toleranzbereich.



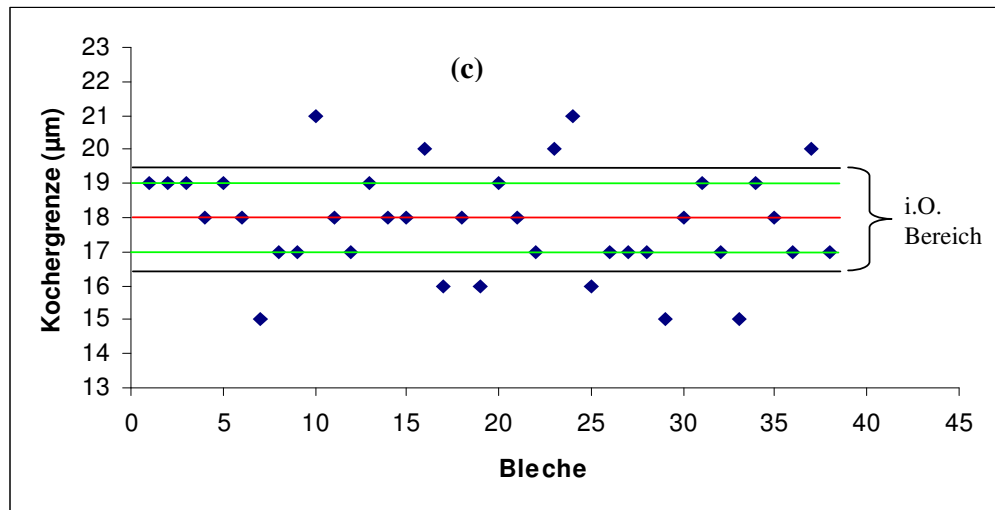


Abbildung 2-17: Graphische Darstellung zur Statistik der Läuferneigungsgrenze (a), der Nadelstichgrenze (b) und der Kochergrenze (c)

NIR-spektroskopische Ergebnisse

Die **Abbildung 2-18** zeigt als Beispiel das NIR-Transflexionsspektrum einer PUR-Probe. Von dieser Charge wurden 3 Spektren vermessen.

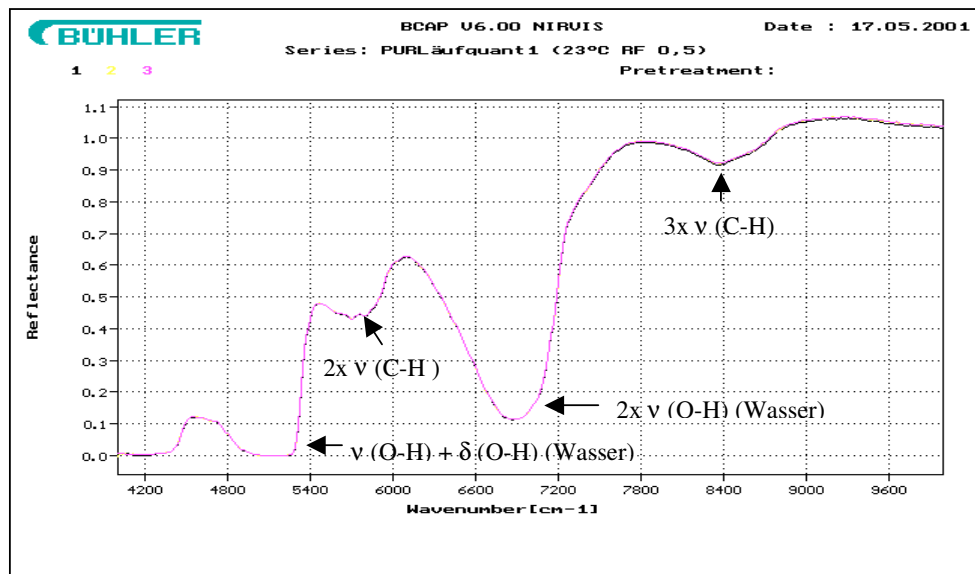


Abbildung 2-18: NIR-Transflexionsspektrum der PUR-Charge 413 83836-4114087
(Transflexion, Temperatur=23°C, Spalbreite=0,5 mm, Schichtdicke=1 mm)

Auswertung für Läuferneigung

Diesmal wurden nicht nur die Spektren der PUR-Chargen vermessen, sondern auch die Spektren der Nasslacke. Die Daotan-Prüfung hat gezeigt, daß es nicht möglich ist, eine Korrelation zwischen dem NIR-Spektrum einer einzelnen Komponente und ihrem Einfluß auf die verschiedenen Eigenschaften, wie Läuferneigung oder Nadelstiche, herzuleiten. Daher wurden die Nasslacke für diese PUR-Prüfung sofort nach der Lackierung auch NIR-spektroskopisch vermessen. Das Ziel ist, zu sehen, ob die Ergebnisse durch die Untersuchung dieses Zwischenproduktes besser werden als durch die Untersuchung der Rohstoffe.

Für die PUR-Rohstoffe wurden zur quantitativen Auswertung 108 Spektren der insgesamt 114 herangezogen (2 Proben wurden eliminiert, weil die Qualität ihrer Lösung schon schlechter wurde). Die Kalibrierung wurde mit 75 Absorbanz-Spektren, die mit der 1. Ableitung vorbehandelt werden, durchgeführt. Für die Erstellung des PLS-Kalibrationsmodelles wurden 7 Faktoren gewählt (**Abbildung 2-19**).

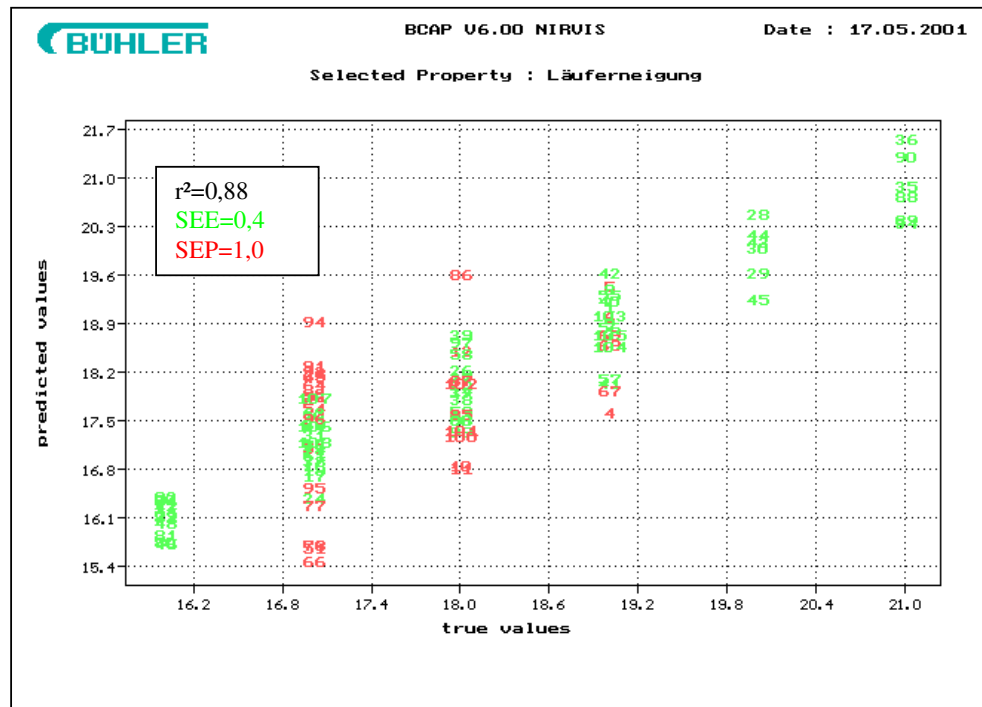


Abbildung 2-19 : PLS-Modell zur PUR-Prüfung: Auftragung der vorhergesagten (predicted) gegen die tatsächlichen (true) Werte der Läuferneigung für die Kalibrierung (75 Spektren) und Validierung (33 Spektren)

Für die Nasslacke wurden zur quantitativen Auswertung 111 Spektren herangezogen. Die Kalibrierung wurde mit 78 Absorbanz-Spektren, die mit der 1. Ableitung vorbehandelt worden waren, durchgeführt. Für die Erstellung des PLS-Kalibrationsmodelles wurden 7 Faktoren gewählt (**Abbildung 2-20**).

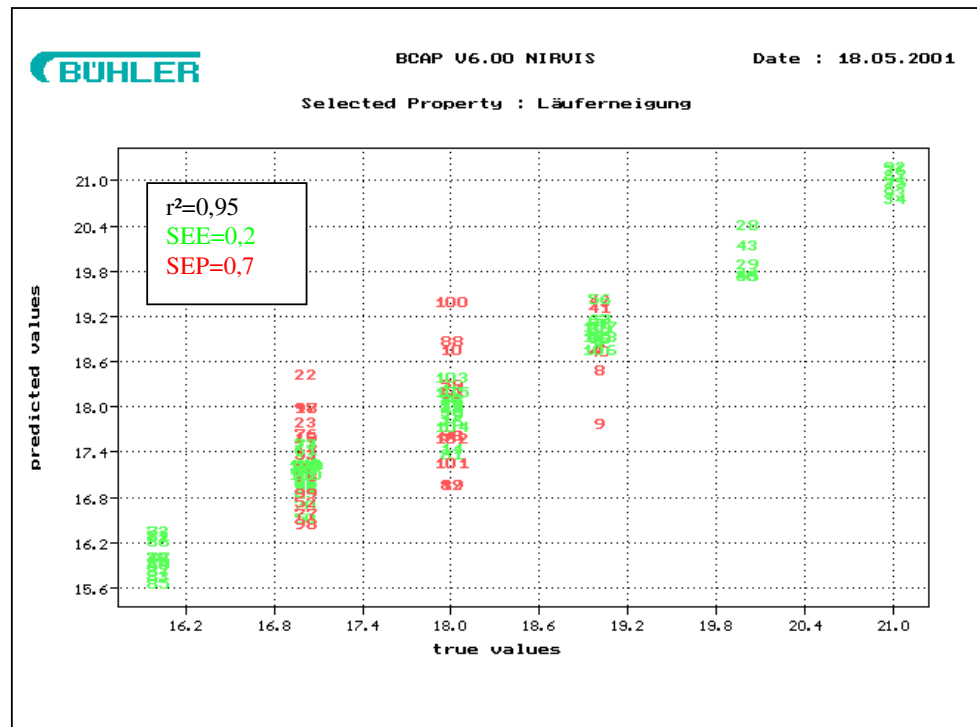


Abbildung 2-20 : PLS-Modell zur Prüfung der Nasslacke: Auftragung der vorhergesagten (predicted) gegen die tatsächlichen (true) Werte der Läuferneigung für die Kalibrierung (78 Spektren) und Validierung (33 Spektren)

Die Ergebnisse für die Nasslacke sind bezüglich der statistischen Parameter deutlich besser als die Ergebnisse für die Rohstoffe.

Tabelle 4 : Statistische Parameter der Rohstoff- und Nasslack-Kalibrierung für die Läuferneigung

	r^2	SEE	SEP
Rohstoff	0,88	0,4	1,0
Nasslack	0,95	0,2	0,7

Für die PCA-Auswertung sind die Ergebnisse schlecht. Es gibt keine Trennung zwischen i.O. und n.i.O. Proben.

2.2.3) Überprüfung der Ergebnisse

Die Schwankung der vorhergesagten Werte ist für die Daotan-Prüfung (SEP für die Läuferneigungswerte = 0,9 und für die Nadelstichwerte = 0,9) und für die PUR-Prüfung (SEP für die Läuferneigungswerte = 1,0 (Rohstoff) und 0,7 (Nasslack)) relativ zu dem Prüfbereich (z.B. Läuferneigungswerte: 5µm) zu groß, um eine ausreichende Vorhersagegenauigkeit zu gewährleisten.

So werden bei dem Versuch, die Kalibration der PUR-Prüfung mit einer Testprobe zu validieren, für dieselbe Charge verschiedene Werte erhalten. Normalerweise müßten die Rohstoff- und die Nasslack-Eichkurven denselben Eigenschaftswert für dieselbe Testprobe vorhersagen. Die folgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte für die Läuferneigungsgrenze mit den zwei Eichkurven für dieselben Testproben:

Tabelle 5: Vergleich zwischen gemessenen (FAS) und vorhergesagten (NIR)

Läuferneigungswerten

	FAS	NIR	
		Rohstoff	Nasslack
Test 1	16	17	19
Test 2	18	18	20
Test 3	18	18	18
Test 4	17	18	19

Die mit der Rohstoff-Eichkurve vorhergesagten Werte liegen näher an den mit der FAS-Referenzmethode bestimmten Werten als die mit der Nasslack-Eichkurve vorhergesagten Werte, obwohl die statistischen Parameter (r^2 , SEE und SEP) der Nasslack-Eichkurve auf eine bessere Kalibration schließen lassen. Dieser Widerspruch läßt an der Gültigkeit der Testmethode zweifeln und erfordert eine Überprüfung der Ergebnisse.

Um die NIR-Methode (mit der BCAP-Software) zu überprüfen, wird ein einfacher Test angewendet: die Läuferneigungswerte der PUR-Rohstoff-Kalibration werden zufällig verschiedenen Kalibrationsproben zugeordnet und ein PLS-Modell wird mit diesen "falschen" Werten aufgebaut. Wenn es möglich ist, unter diesen Bedingungen gute Parameter wie r^2 , SEE und SEP, zu erhalten, bedeutet es, daß diese Testmethode auch für beliebige Werte gute Ergebnisse liefert. Das würde aber bedeuten, daß die vorangegangenen Auswertungen keine Aussagekraft haben.

Die **Abbildung 2-21** zeigt eine Eichkurve mit der oben beschriebenen statistischen Werteverteilung auf die Kalibrationsproben der Rohstoffe.

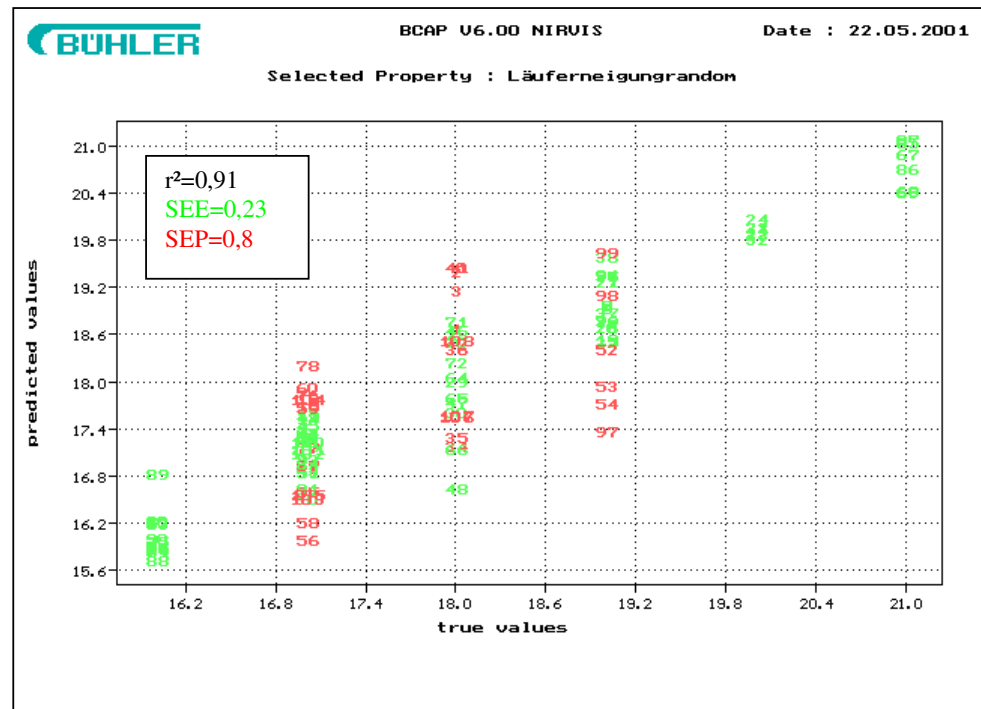


Abbildung 2-21 : PLS-Modell für die Läuferneigung (Rohstoff): Auftragung der vorhergesagten (predicted) gegen die tatsächlichen (true) Werte der Läuferneigung für die Kalibrierung (75 Spektren) und Validierung (33 Spektren) nach statistischer Verteilung der PUR-Rohstoff-Referenzwerte auf die Kalibrationsproben

Die Ergebnisse sind besser als mit den echten Werten, obwohl die Werte nicht den gemessenen NIR-Spektren entsprechen. Das bedeutet, daß die verschiedenen Eichkurven, die vorher bearbeitet wurden, keine Aussagekraft haben.

Derselbe Test kann auch für die Nadelstiche-Kalibration durchgeführt werden (**Abbildung 2-22**).

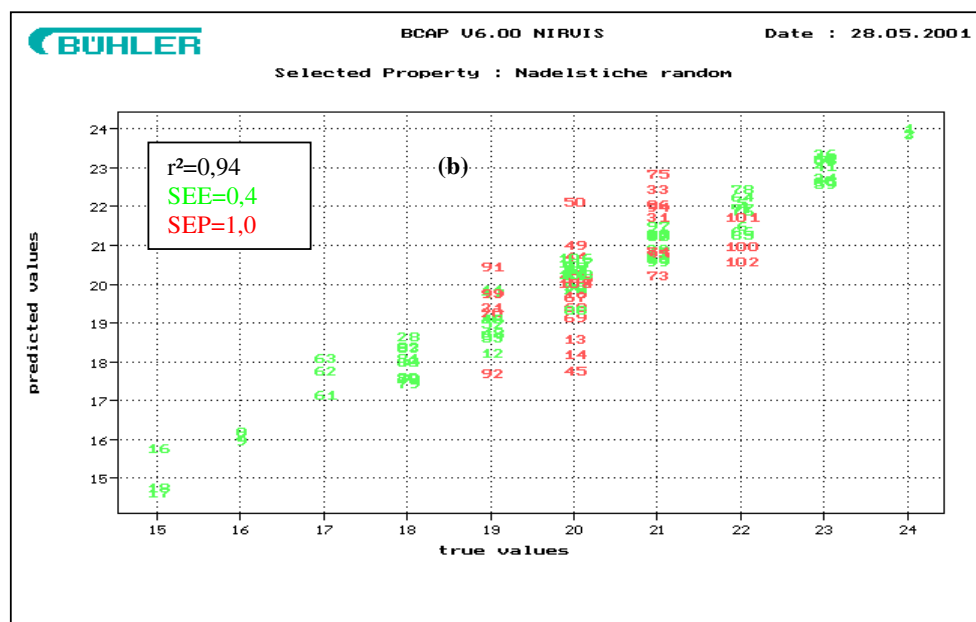
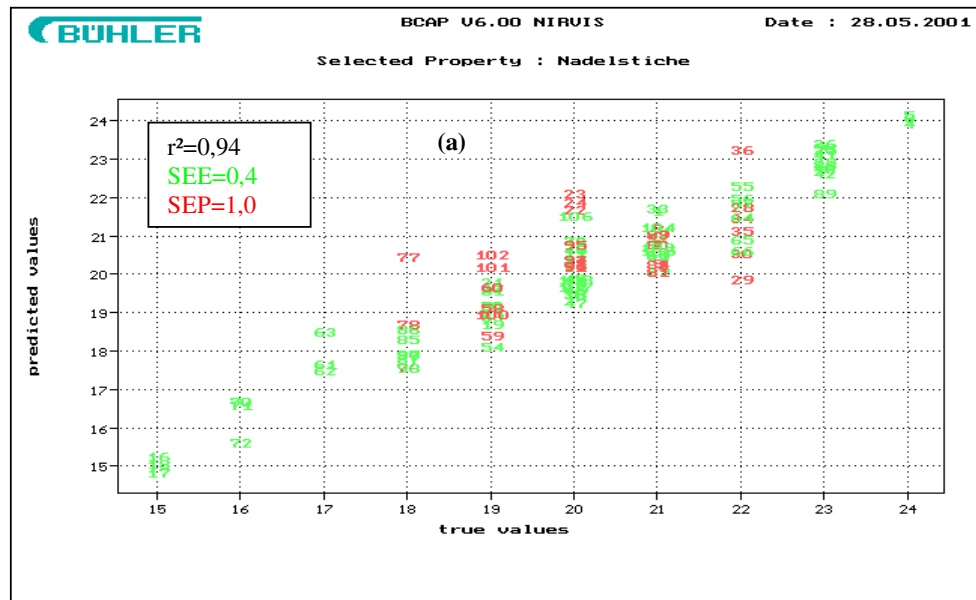


Abbildung 2-22: PLS-Modell für die Nadelstiche (Rohstoff): Auftragung der vorhergesagten (predicted) gegen die tatsächlichen (true) Werte der Nadelstiche für die Kalibrierung (75 Spektren) und die Validierung (33 Spektren) mit den echten (a) und den zufällig gemischten (b) Daten

Der Schluß bleibt derselbe: es ist auch hier möglich, mit "falschen" Werten eine Eichkurve zu modellieren.

Trotz der getroffenen Vorsichtsmaßnahmen für die PUR-Prüfung haben die unterschiedlichen Ergebnisse gezeigt, daß die Eigenschaften Läuferneigung und Nadelstiche NIR-spektroskopisch nicht bestimmt werden können.

2.2.4) Diskussion

Die Beziehung zwischen der Rohstoffqualität und den verschiedenen Eigenschaften des Fertigproduktes wurde durch die FAS-Ergebnisse klargelegt: mit unterschiedlichen Daotan- oder PUR-Chargen ändern sich bei gleichbleibenden anderen Komponenten die Applikationseigenschaften (zum Beispiel Läuferneigung, Nadelstiche). Diese Schwankungen können auf verschiedene Chargen desselben Rohstoffes zurückgeführt werden.

Die NIR-Methode erlaubt aber nicht, eine Korrelation zwischen den Spektren der einzelnen Rohstoffe und diesen verschiedenen Eigenschaften aufzustellen.

Ein möglicher Störeinfluß könnte im vorliegenden Fall der große Wasserprozentsatz der meisten Rohstoffe und die damit verbundene intensive Wasserabsorption ($6100\text{-}7300\text{cm}^{-1}$) in den entsprechenden NIR-Spektren sein. Als Alternative wird daher der Einsatz der Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung der Rohstoffe erwogen, weil das Wassersignal im Raman-Spektrum wesentlich weniger ausgeprägt ist und daher die produktspezifischen Signale stärker in die Kalibration eingehen.

In der Raman-Spektroskopie werden die Molekül-Schwingungen indirekt in Emission gemessen (in der Infrarot-Spektroskopie werden sie in Absorption gemessen).

Die Raman-Spektroskopie eignet sich besonders zur Charakterisierung unpolarer oder wenig polarer Bindungen, wie z.B. $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{O}-\text{O}$, $\text{S}-\text{S}$. Auch die Gerüstschwingungen von $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen in Ringverbindungen liefern in der Raman-Spektroskopie meist wesentlich stärkere Signale als in der IR-Spektroskopie. Umgekehrt sind die starken und charakteristischen IR-Banden wie $\text{C}=\text{O}$ und $\text{O}-\text{H}$ im Raman-Spektrum nur vergleichsweise schwach vertreten.

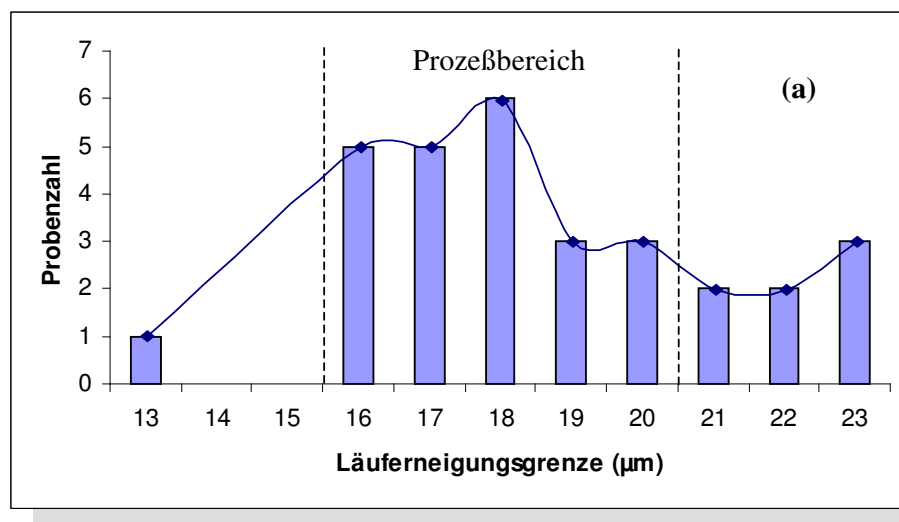
2.3) Raman-Methode

Für diese Methode sind neue FAS-Ergebnisse erforderlich. Die Arbeitsbedingungen, um diese FAS-Ergebnisse zu erhalten, sind gleich wie die bereits abgehandelte NIR-Methode (d.h. dieselbe Lackrezeptur und dasselbe Lackierprogramm). Mit der Raman-Spektroskopie können nur die Rohstoffe vermessen werden. Mit den Nasslacken war es unmöglich, reproduzierbare Spektren zu erzielen: das Vorhandensein von Pigmenten (Iriodin grün und rot) bewirkt in dem Nasslack Fluoreszenz. Das erklärt, warum die Spektren einer bestimmten Probe nicht reproduzierbar sind. Hier werden nur die Ergebnisse gezeigt.

2.3.1) PUR-Prüfung

FAS-Ergebnisse

Das Verfahren ist dasselbe wie für die NIR-Methode. Die **Abbildung 2-23** zeigt die Verteilung der Probenzahlen gegen die Läuferneigungsgrenze (a), Nadelstich-(b) und Kochergrenze (c).



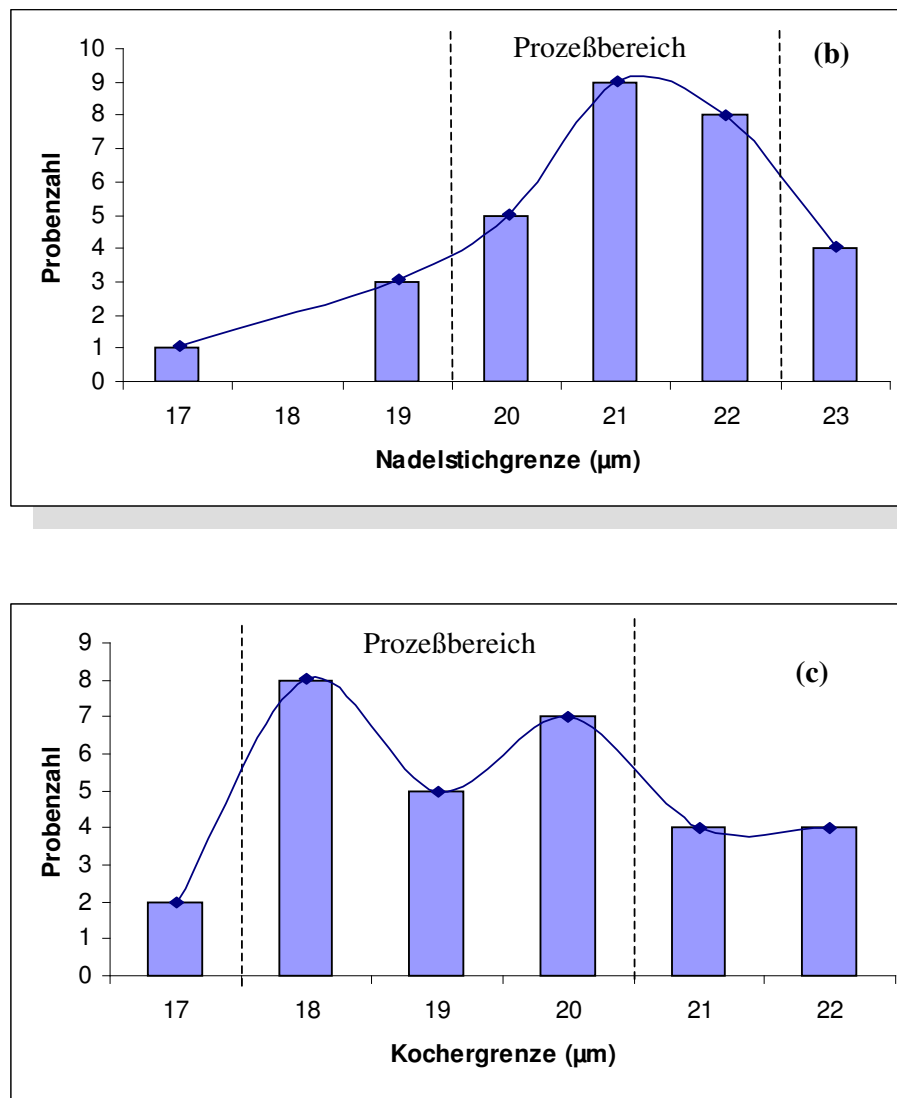
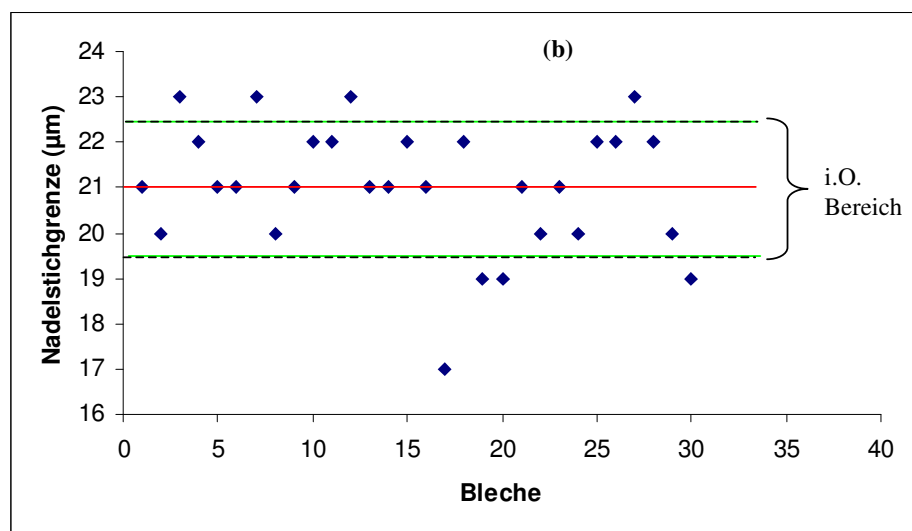
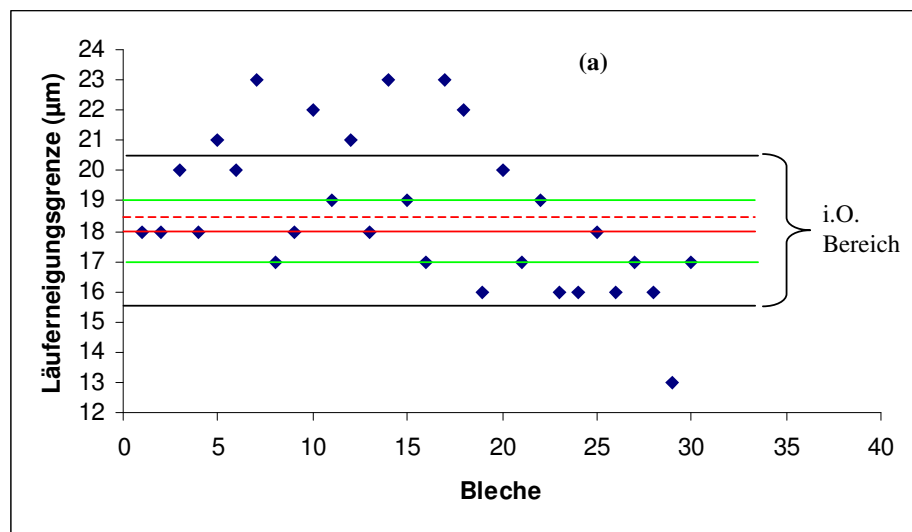


Abbildung 2-23: Histogramme zur Läuferneigungsgrenze (a),
Nadelstichgrenze (b) und Kochergrenze (c)

Im **Anhang 6** sind die restlichen FAS-Ergebnisse aufgeführt.

Mit diesen Daten ist es möglich, wie bei der NIR-Methode, eine graphische Darstellung zur Statistik der Läuferneigungs-, Nadelstich- und Kochergrenze zu zeichnen (**Abbildung 2-24**). Darin werden der Medianwert (rote Linie) und ein Toleranzbereich, entsprechend der Standardabweichung (schwarze Linien, getüpfelt für die Nadelstichwerte), dargestellt. Der Medianwert ist näher an der Realität als der Mittelwert (rote, getüpfelte Linie). Für die Nadelstiche und die Kocher sind der Median- und der Mittelwert gleich. Die Bleche, deren Werte zum Toleranzbereich gehören, werden als i.O. Bleche betrachtet. Die grünen Linien entsprechen dem R&R-Toleranzbereich.



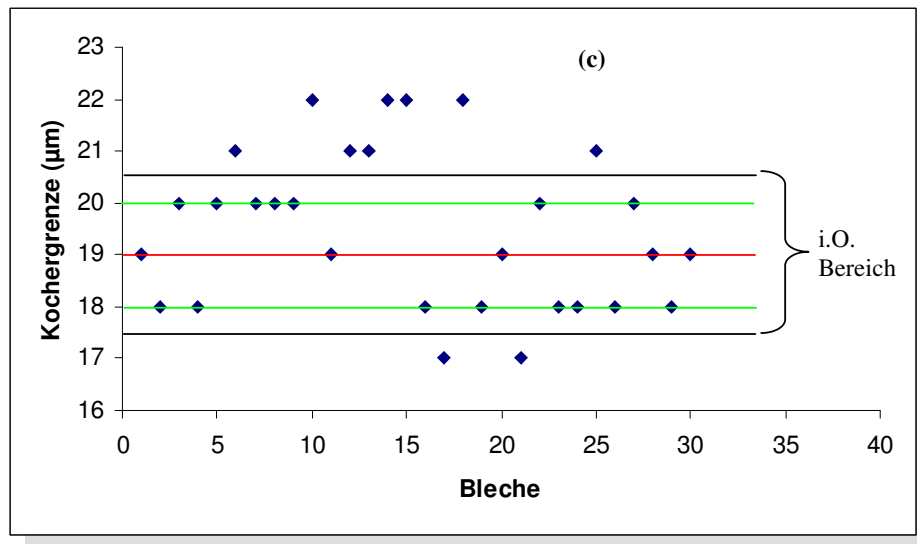


Abbildung 2-24: Graphische Darstellung zur Statistik der Läuferneigungsgrenze (a), der Nadelstichgrenze (b) und der Koehergrenze (c)

Raman-spektroskopische Ergebnisse

Für diese Arbeiten wird die Unscrambler-Software eingesetzt. Es ist interessant, mit verschiedenen Auswerteprogrammen zu arbeiten. Daher ist es möglich, die Ergebnisse zu vergleichen und bezüglich ihrer Aussagekraft zu bewerten.

Zum Unterschied von der BCAP-Software bietet sie mehrere Möglichkeiten:

- die Datenvorbehandlung kann unter Windows verarbeitet werden.
- es gibt mehrere verschiedene Möglichkeiten zur Datenvorbehandlung der Spektren (z. B. Glättung und MSC: **M**ultiplicative **S**catter **C**orrection)
- automatische Validationsroutine; im Rahmen der Kreuzvalidierung (Cross Validation) gibt es keinen menschlichen Einfluß: alle Proben werden abwechselnd als Kalibrations- und Validationsproben genommen.

Die flüssige Probe wird in einer Quarz-Küvette untersucht, die im Probenraum mit einem Nd-YAG Laserstrahl (1064 nm, 1000mW) bestrahlt wird. Für die Aufnahme eines Spektrums werden 64 Scans mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} akkumuliert.

Die Sachverhalte und Einflußgrößen der NIR-Kalibration gelten auch für die Raman-Kalibration.

Für die quantitative und qualitative Auswertung gibt es auch im Unscrambler ein PCA- und ein PLS-Programm.

Die **Abbildung 2-25** zeigt als Beispiel das Raman-Spektrum einer PUR-Probe.

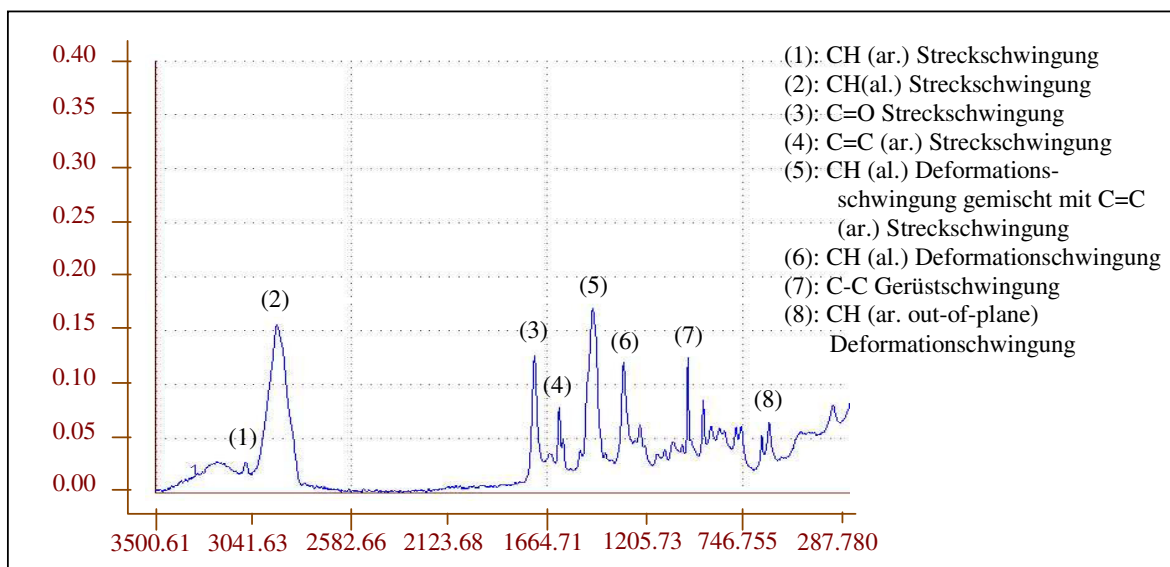


Abbildung 2-25: Raman-Spektrum der PUR-Probe 83836-4173518
(23°C, Laser-Intensität=1000mW, 64 Scans, spektrale Auflösung: 4 cm^{-1})

Im **Anhang 7** sind die Raman-Spektren aller PUR-Proben ausgeführt.

Im **Anhang 7** ist klar zu sehen, daß Unterschiede zwischen den Spektren bestehen.

Mit einer PCA-Auswertung ist es möglich, diese Unterschiede zu akzentuieren (**Abbildung 2-26**).

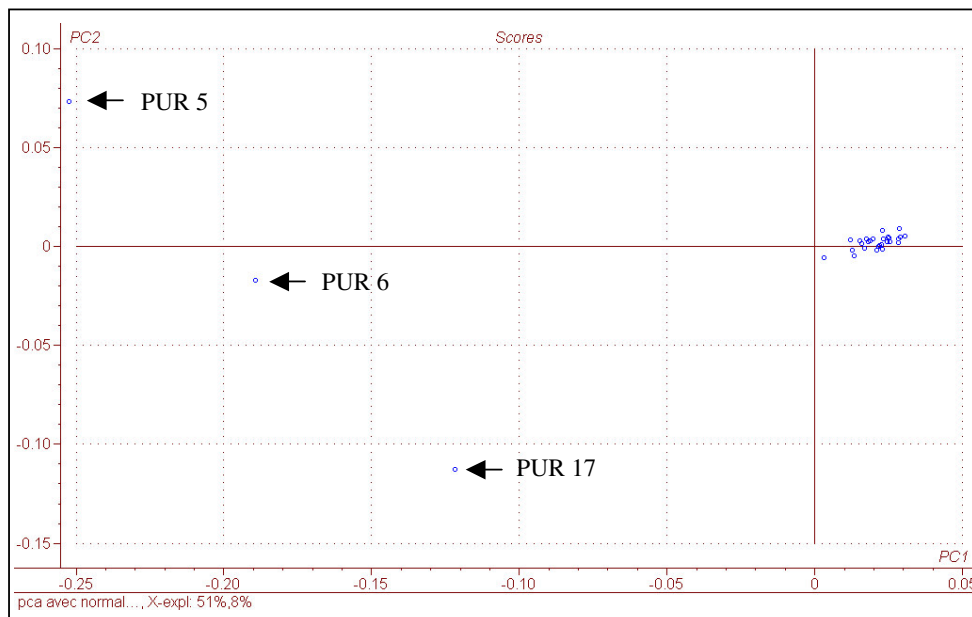


Abbildung 2-26: PCA-Modell für die 30 PUR-Proben mit Normierung und 1. Ableitung
(Wellenzahlbereich: $3500\text{-}540\text{ cm}^{-1}$; Faktoren=3)

Mit Hilfe der FAS-Ergebnisse für die Läuferneigung, die Nadelstiche und die Kocher (**Abbildung 2-24**) ist es möglich, zu schließen, daß keine Korrelation für die qualitative Auswertung zwischen den FAS- und Raman-Ergebnissen besteht: z.B. ist die PUR 83836-4185321 (PUR 6 in der **Abbildung 2-26**) i.O. für die Läuferneigungs- und Nadelstichswerte und sollte n.i.O. nach dem PCA-Modell sein.

Auswertung für den Parameter Kocher

Mit der Unscrambler-Software ist es nicht erforderlich zu wählen, welche Spektren als Kalibrierungs- und welche als Testspektren genommen werden: wenn eine Full Cross Validation-Methode benutzt wird, wird jede Probe abwechselnd als Kalibrierungs- und Validierungsspektrum betrachtet.

Für die PLS-Auswertung der Kocher wird noch einmal die Full Cross Validation-Methode mit dem Wellenzahlbereich von 3500-540 cm^{-1} benutzt und als Datenvorbehandlung wird eine Normierung angewendet (**Abbildung 2-28**).

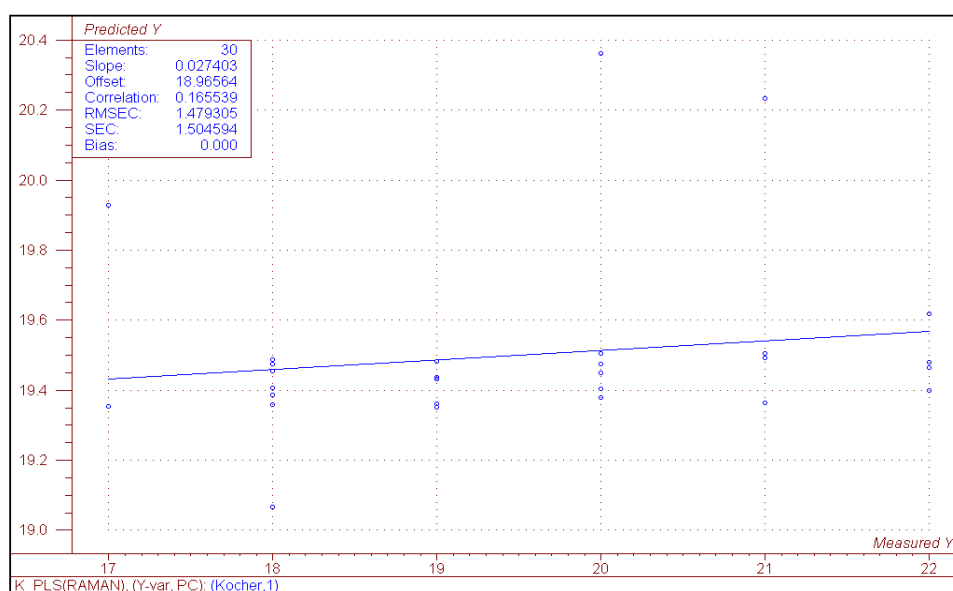


Abbildung 2-28: Kocher- PLS-Kalibrationssmodell für die PUR-Proben

Die chemometrischen Daten zeigen, daß das Modell unbrauchbar ist:

- $r^2 = 0,16$
- SEC = 1,50
- SEP = 1,59

Auswertung für die Läuferneigung

Die Auswertung wurde mit 30 Spektren, der 1. Ableitung und der Normierung als Datenvorbehandlung durchgeführt. Für die Erstellung des PLS-Kalibrationsmodelles wurden 8 Faktoren gewählt (**Abbildung 2-29**). Der Wellenzahlbereich war ebenfalls 3500-540 cm^{-1}

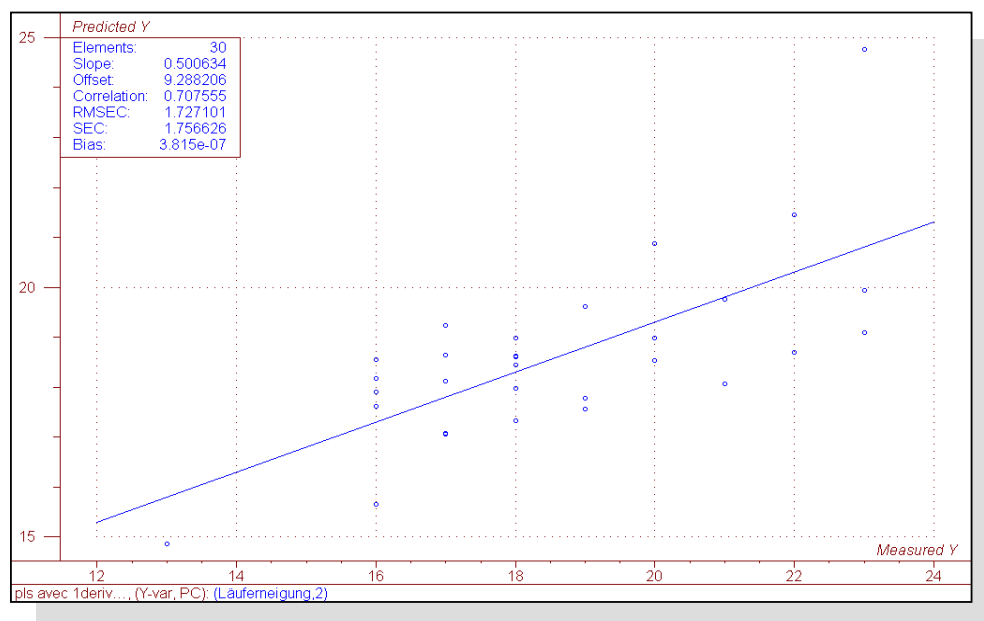


Abbildung 2-29: Läuferneigung-PLS-Kalibrationsmodell für die PUR-Proben

Auch für diesen Parameter konnte kein brauchbares Modell hergeleitet werden:

- $r^2 = 0,71$
- SEC = 1,76
- SEP = 2,16

Auswertung für die Nadelstiche

Das Prinzip ist dasselbe wie für die Läuferneigung: eine Full Cross Validation-Methode wird nach MSC- und Maximum-Normierung-Vorbehandlungen der Spektren auf das PLS-Modell (8 Faktoren) angewendet (Wellenzahlbereich: 3500-540 cm^{-1}) (**Abbildung 2-30**).

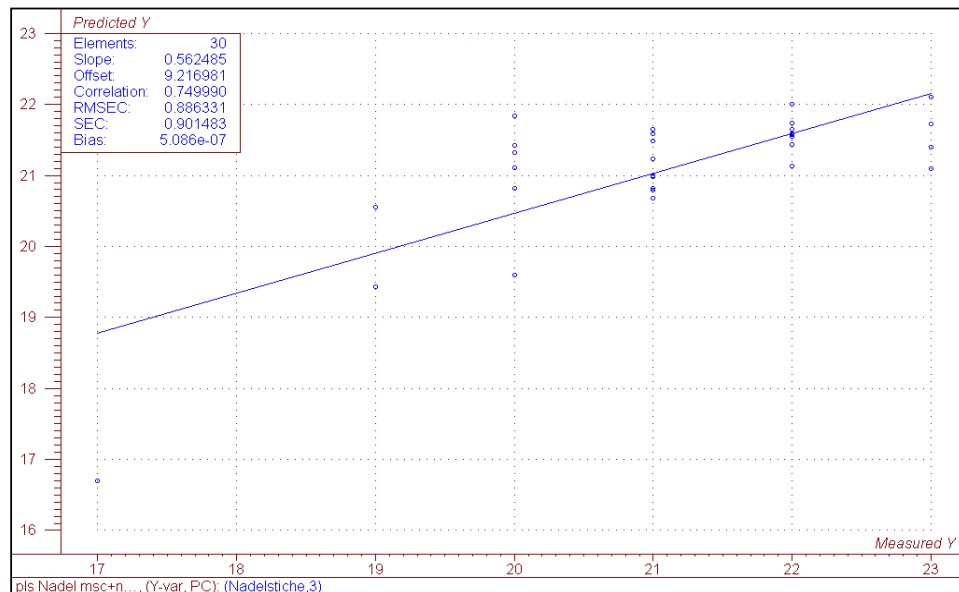


Abbildung 2-30: Nadelstiche-PLS-Kalibrationsmodell für die PUR-Proben

In Anlehnung an die Ergebnisse für die beiden anderen Parameter ist auch dieses Modell für eine Vorhersage der Nadelstiche ungeeignet:

- $r^2 = 0,75$
- SEC = 0,90
- SEP = 1,34

2.3.2) Diskussion

Mit den Raman-spektroskopischen Daten der PUR-Probe konnten für die Parameter Kocher, Läuferneigung und Nadelstiche keine brauchbaren PLS-Modelle erstellt werden.

Der Weg vom Rohstoff bis zum applizierten Prüflack geht über viele Stationen (die Formulierung, das Rühren, die Lackierung und die Trocknung), die alle einen Einfluß auf die Lackeigenschaften haben können. Daher ist es offensichtlich unmöglich, an Hand von Messdaten eines Rohstoffes die Qualität des Prüflackes vorherzusagen. Deswegen werden die Arbeiten im Folgenden auf den Nasslack beschränkt. Mit dieser Alternative wird der Weg zum applizierten Prüflack verkürzt und es wäre möglich, daß dadurch das Eigenschaftsprofil des Prüflackes über die ausgewählte spektroskopische Methode bestimmbar wird. Zu diesem Zweck wird die FTIR/ATR-Methode verwendet, um die Spektren von Nasslacken aufzunehmen und mit diesen Daten Modelle zur Vorhersage der Lackparameter zu entwickeln.

2.4) MIR/ATR-Methode

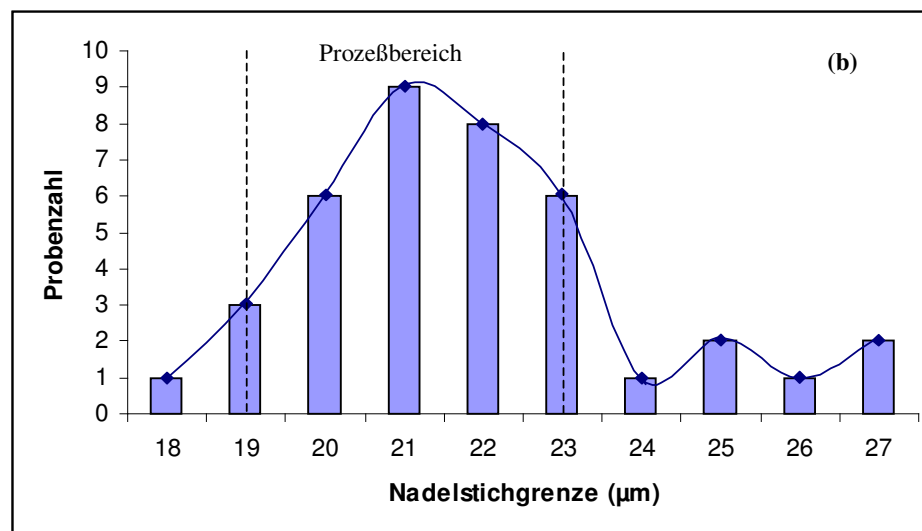
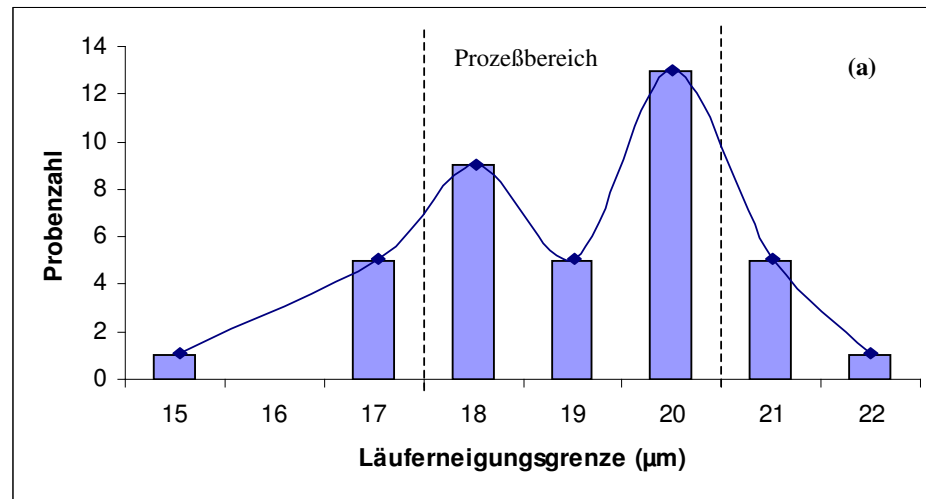
Für die NIR- und Raman-spektroskopischen Methoden konnten aus den experimentellen Ergebnissen hergeleitet werden, dass keine Korrelationen zwischen den Rohstoff-Spektren und den Lackeigenschaften wie Läuferneigung, Nadelstiche oder Kocher bestehen. Die Schwingungsspektroskopie hat ihre Grenzen in diesem Bereich aufgezeigt. Im folgenden Kapitel werden die FTIR/ATR (Abgeschwächte TotalReflexion) spektroskopischen Ergebnisse der Untersuchung von Nasslacken diskutiert. Man erhoffte sich mit dieser Untersuchung eine bessere Korrelation der Messergebnisse mit den Lackeigenschaften durch die Miteinbeziehung von Wechselwirkungen der Rohstoffe in den Nasslacken. Dazu werden die Nasslacke der Rohstoffeingang-Prüfung gemessen, d.h. mit dieser Methode bleibt kein Rohstoff konstant. Hier soll eine Korrelation zwischen den Nasslacken und den verschiedenen Applikationseigenschaften gefunden werden

2.4.1) Prüfung der Nasslacke

FAS-Ergebnisse

Das Prüfverfahren ist bereits in Kapitel 2.1 im Detail vorgestellt worden. Hier sollen nur die Ergebnisse im Zusammenhang mit der Korrelation mit den FTIR/ATR Messungen diskutiert werden.

Die **Abbildung 2-31** zeigt die Verteilung der Probenzahlen gegen die Läuferneigungsgrenze (a), die Nadelstichgrenze (b) und die Kochergrenze (c).



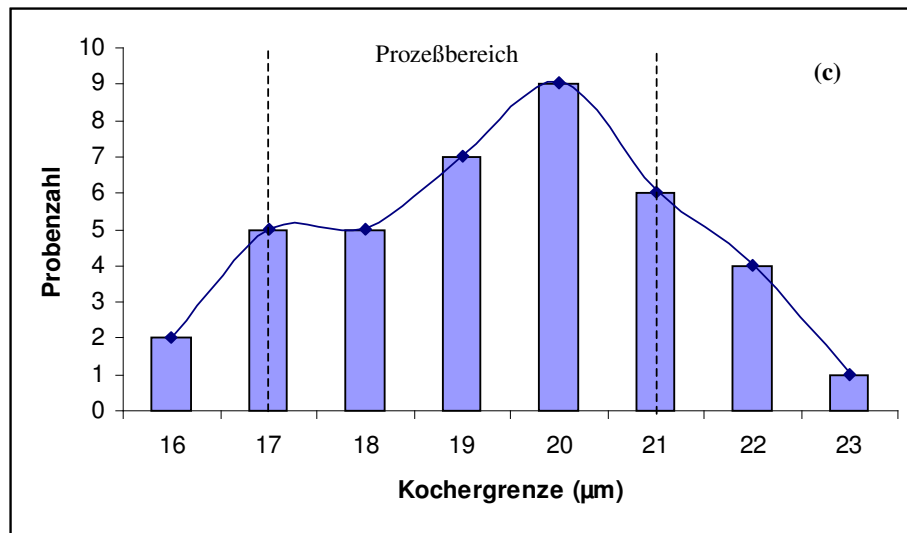
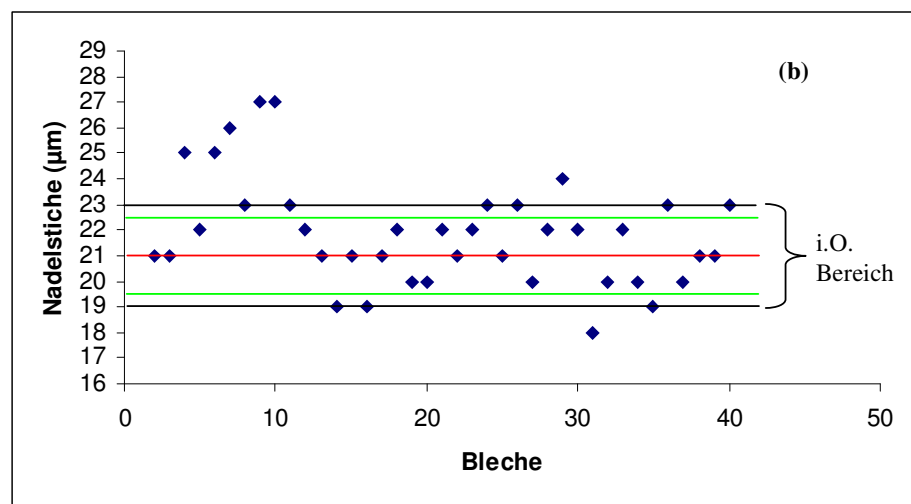
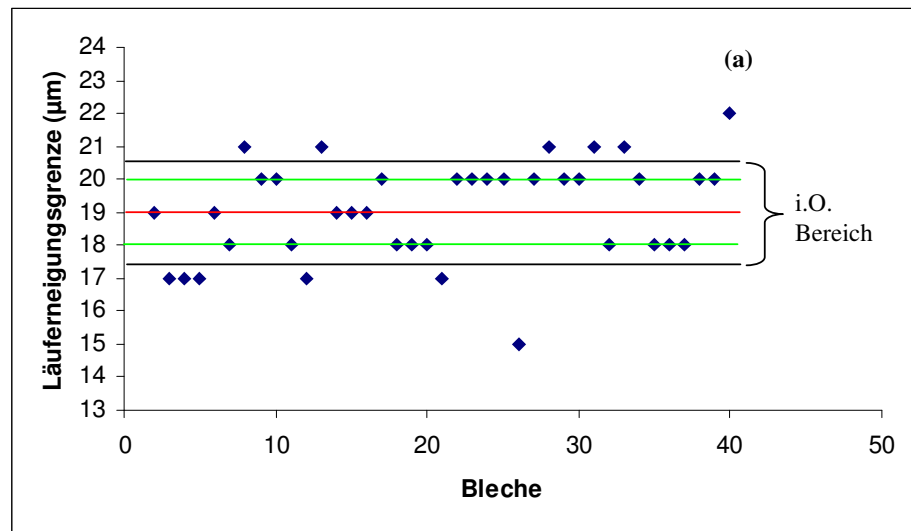


Abbildung 2-31: Histogramme zur Läuferneigungsgrenze (a),
Nadelstichgrenze (b) und Kochergrenze (c)

Im **Anhang 8** sind die restlichen FAS-Ergebnisse aufgeführt.

Mit den Läuferneigungs-, Nadelstich- und Kocherwerten ist es möglich, einen Medianwert (rote Linien) und einen Toleranzbereich, entsprechend der Standardabweichung (schwarze Linien) zu berechnen. Die grünen Linien entsprechen dem R&R-Meßfehler (**Abbildung 2-32**).

Der Prozeßbereich zeigt eine repräsentative Verteilung der gemessenen Eigenschaftenwerte. Diese Verteilung erlaubt, die Proben in zwei Kategorien (i.O. und n.i.O.) zu unterscheiden.



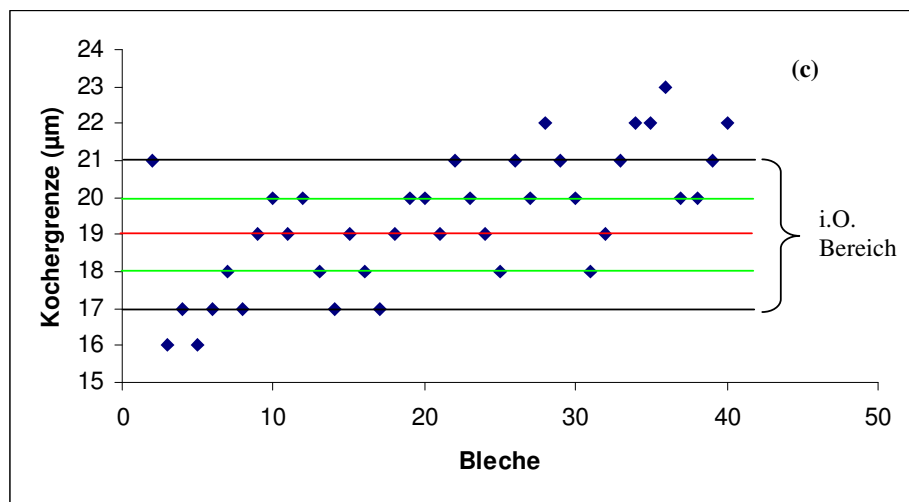


Abbildung 2-32: Graphische Darstellung zur Statistik der Läuferneigungsgrenze (a), der Nadelstichgrenze (b) und der Kochergrenze (c)

FTIR/ATR-spektroskopische Ergebnisse

Die Modelle für die verschiedenen Eigenschaften werden mit 38 FTIR/ATR-Spektren der Nasslacke aufgebaut. Jeder Nasslack wird dreimal gemessen, wobei jede Messung darin besteht, die ATR-CIR-Zelle mit Nasslack aufzufüllen und ein Spektrum mit 64 Scans und einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aufzunehmen. Für die Entwicklung der PLS- und PCA-Modelle wird wieder die Unscrambler Software eingesetzt.

Die **Abbildung 2-33** zeigt als Beispiel ein FTIR/ATR-Spektrum eines Nasslackes mit der Zuordnung einiger Absorptionsbanden.

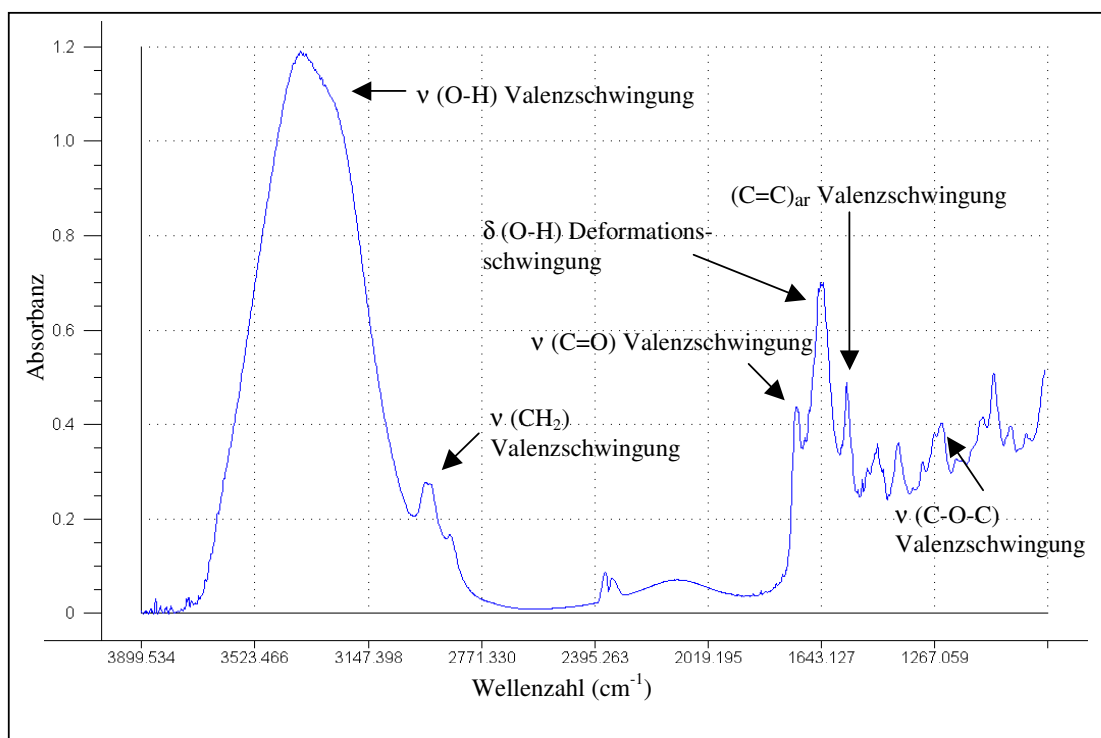


Abbildung 2-31: FTIR/ATR-Spektrum eines Wasserbasislackes (23°C, 64 Scans)

Im **Anhang 9** sind die FTIR/ATR-Spektren aller vermessenen Proben dargestellt.

Auswertung für die Eigenschaft der Nadelstiche

Mit den 114 Spektren der Wasserbasislacke wird für den Wellenzahlbereich 3899-900 cm^{-1} nach einer MSC-Datenvorbehandlung und einer Basislinien-Korrektur ein PLS-Modell erstellt (**Abbildung 2-34**). Die Validierung erfolgt über eine Full Cross Validation.

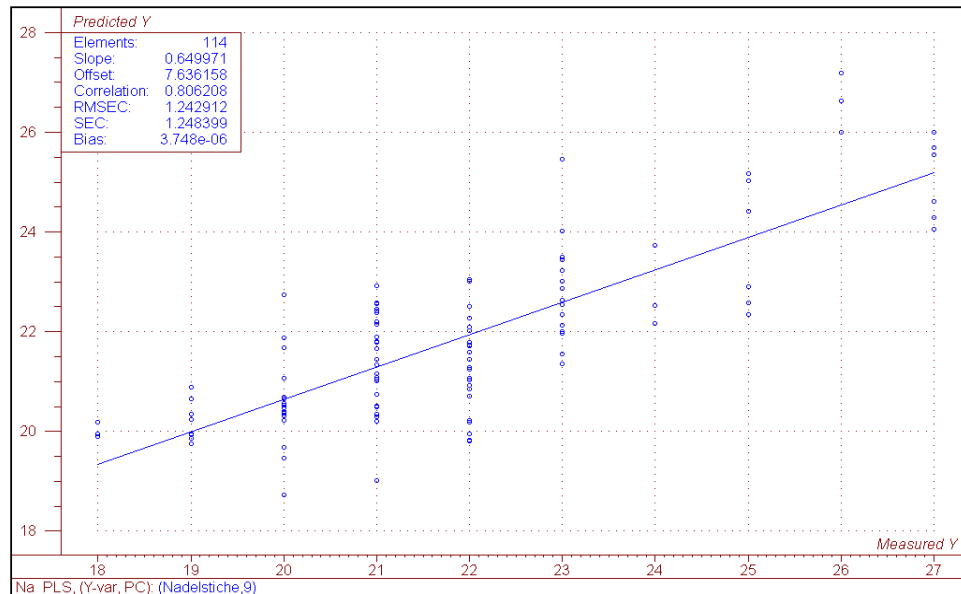


Abbildung 2-34: PLS-Kalibrationsmodell für die Eigenschaft Nadelstiche der untersuchten Wasserbasislacke

Die statistischen Werte für dieses Modell zur Auswertung der Nadelstiche sind schlecht:

- $r^2 = 0,81$
- SEC = 1,25
- SEP = 1,83

Auswertung für die Eigenschaft der Läuferneigung

Das PLS-Modell wurde mit 114 Spektren für den Wellenzahlbereich 3899-900 cm^{-1} nach folgenden Datenvorbehandlungen erstellt: 1. Ableitung (Savitsky-Golay), Glättung mit 7 Datenpunkten (Savitsky-Golay) und MSC (**Abbildung 2-35**).

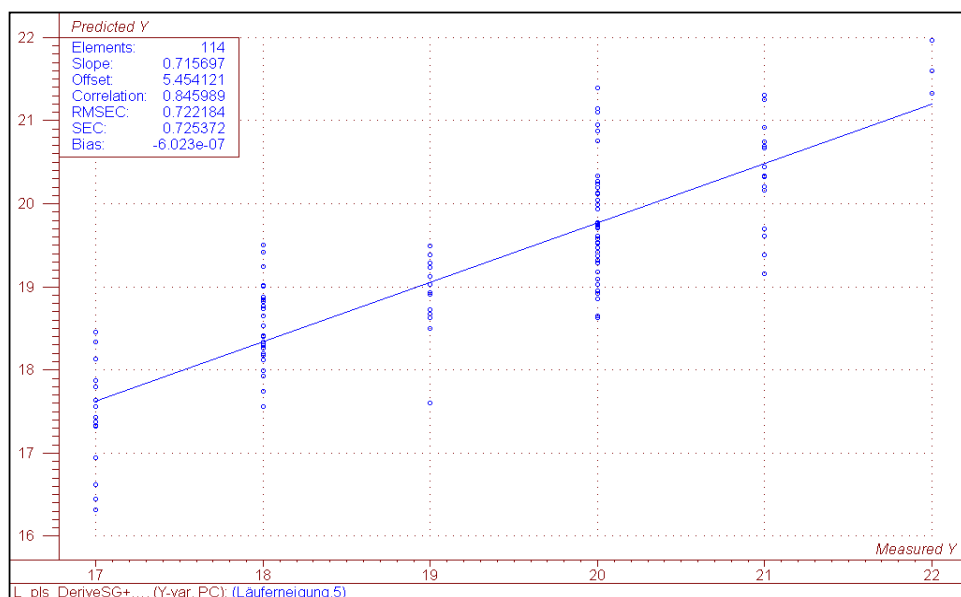


Abbildung 2-35: PLS-Kalibrationsmodell der untersuchten Nasslack-Proben für die Eigenschaft Läuferneigung

Die statistischen Werte zeigen für die Auswertung der Läuferneigung eine geringfügige Verbesserung:

- $r^2 = 0,85$
- $\text{SEC} = 0,73$
- $\text{SEP} = 1,11$

Auswertung für die Eigenschaft der Kocher

Das Prinzip ist dasselbe wie für die Läuferneigungs- und Nadelstichauswertung: nach Normierung- und Basislinienvorbehandlung der Spektren wird ein PLS-Modell mit einer Full Cross Validation Methode für den Wellenzahlbereich 3899-500 cm^{-1} entwickelt (**Abbildung 2-36**).

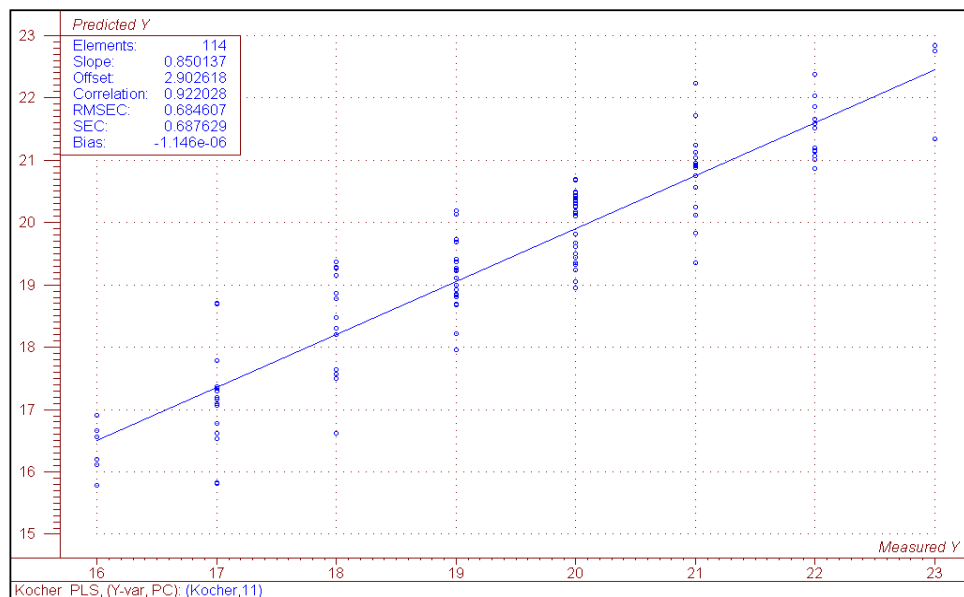


Abbildung 2-36: PLS-Kalibrationsmodell der untersuchten Wasserbasislacke für die Eigenschaft Kocher

Für die Kocherauswertung sind die Ergebnisse noch einmal etwas besser geworden als für die Nadelstiche:

- $r^2 = 0,92$
- SEC = 0,69
- SEP = 1,16

Tabelle 6: Vergleich zwischen den gemessenen (FAS) und
den aus den FTIR/ATR Spektren vorhergesagten Werte

Probe	Kochergrenze (μm)		Läuferneigungsgrenze (μm)	
	gemessene Werte	vorhergesagte Werte	gemessene Werte	vorhergesagte Werte
Prüflack 86	21	20.5	19	19
Prüflack 87	16	16.5	17	17
Prüflack 88	17	16	17	17.5
Prüflack 89	16	17	17	18
Prüflack 90	17	17.5	19	18.5
Prüflack 91	18	17,5	18	19
Prüflack 92	17	17	21	19.5
Prüflack 93	19	19	20	18.5
Prüflack 94	20	19.5	20	19.5
Prüflack 95	19	19.5	18	18.5
Prüflack 96	20	19	17	19
Prüflack 97	18	18	21	19
Prüflack 98	17	17.5	19	19
Prüflack 99	19	18.5	19	19
Prüflack 100	18	19	19	18.5
Prüflack 101	17	19	20	19
Prüflack 102	19	19.5	18	19
Prüflack 103	20	20	18	18.5
Prüflack 104	20	19.5	18	19
Prüflack 105	19	18.5	17	17.5
Prüflack 107	21	19	20	19.5
Prüflack 108	20	20	20	20
Prüflack 109	19	19.5	20	21
Prüflack 110	18	20.5	20	20.5
Prüflack 112	20	20.5	20	20.5
Prüflack 113	22	20.5	21	20.5
Prüflack 114	21	20	20	18.5
Prüflack 115	20	20	20	18.5
Prüflack 116	18	20	21	20
Prüflack 117	19	20.5	18	19
Prüflack 118	21	21	21	19
Prüflack 119	22	20.5	20	19
Prüflack 120	22	21	18	19
Prüflack 121	23	21	18	19
Prüflack 122	20	20	18	19
Prüflack 123	20	21	20	20.5
Prüflack 124	21	20.5	20	20
Prüflack 125	22	21	22	21

Die Tabelle 6 zeigt, daß die Unterschiede der gemessenen und vorhergesagten Werte für die Eigenschaften Läuferneigung und Kocher nicht so groß sind. Bei der Vorhersage dieser Eigenschaften sind nur fünf Proben für die Kocherauswertung, bzw. drei Proben für die Läuferneigungsauswertung, die einen Unterschied $\geq 2 \mu\text{m}$ haben. Dem gegenüber stehen die anderen Proben, bei denen der Unterschied $\leq 1 \mu\text{m}$ ist.

In dieser Tabelle gibt es keine Werte für die Nadelstiche, weil die statistischen Werte für die Auswertung der Nadelstiche schlecht sind.

2.4.2) Diskussion

Für diese Arbeit wurden nur Nasslacke geprüft. Diesmal sind die Ergebnisse deutlich besser geworden. Für die Läuferneigung und die Kochergrenze sind die Kalibrationsmodelle akzeptabel: die statistischen Werte sind die besten, die bisher erhalten wurden. Das beweist, daß eine Korrelation zwischen den MIR/ATR-Spektren von Nasslacken und den FAS-Werten für die Eigenschaften Läuferneigung und Kocher existiert. Aber für die Eigenschaft Nadelstiche bleiben die Ergebnisse noch immer schlecht, obwohl sie besser sind als für die NIR- und die Raman-Methode.

Die Nadelstiche sind mehr auf die Applikations- und Trocknungszeitbedingungen zurückzuführen während der Ursprung der Läuferneigung und der Kocher mehr von der Qualität der Rohstoffe abhängt.

III) Zusammenfassung und Ausblick

Die Qualität eines applizierten Lackes ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Qualität der für die jeweilige Formulierung eingesetzten Rohstoffe. Das Ziel dieser Doktorarbeit bestand darin, den Einfluß von Schwankungen der Rohmaterial-Qualität auf die Applikations- und Anwendungseigenschaften von Wasserbasislacken zu analysieren. Die bisherigen Prüfungen konzentrierten sich auf analytische Daten der verschiedenen Rohstoffe (Bestimmung des pH-Wertes, der Viskosität, des Feststoffgehaltes, usw.). Diese Prüfungen zeigen allerdings nicht, ob eine Schwankung der analytischen Daten einen Einfluß auf das Fertigprodukt hat. Das Ziel dieser Arbeit ist es, in diesem Zusammenhang Korrelationen zu erarbeiten und neue Prüfmethoden vorzuschlagen, um die Qualität der Rohstoffe zu überprüfen. Damit soll erreicht werden, dass die Qualität eines Wasserbasislackes (z.B. durch die Bestimmung und die Auswertung verschiedener Lackfehler wie die Läuferneigung, die Nadelstiche und die Kocher) bereits aus den Untersuchungen der Rohstoffe vorhergesagt werden kann.

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine Prüfmethode für vier Rohstoffe (Daotan 1686, PUR413, Viscalex HV30 und Maprenal MF900) durch die Prüflacke mit dem FAS-Scanner erarbeitet. Dazu wurden eine neue Lackrezeptur und ein neues Lackierprogramm entwickelt, um die Lackfehler auf dem Fingerprint-Blech beobachten zu können. Mit der FAS-Auswertung ist es möglich, diese Fehler zu bestimmen (**Abbildung 3-01**). Die Leistungsfähigkeit der neuen Rezeptur und die Applikationsparameter werden mit der Aufstellung einer R&R-Studie geprüft. Diese Studie hat bewiesen, daß die FAS-Methode verläßlich ist und genaue Ergebnisse liefert.

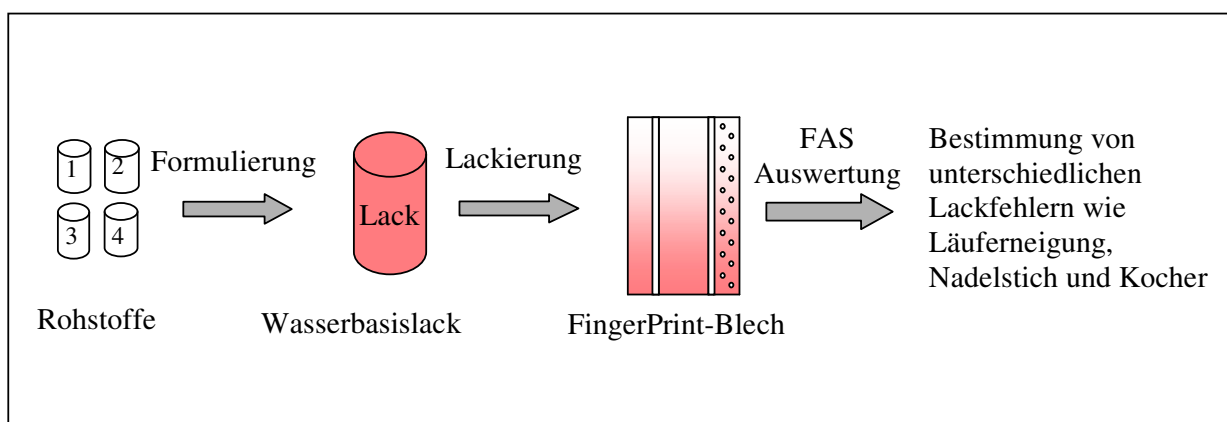


Abbildung 3-01: Schematische Beschreibung der FAS-Methode

Dank dieser FAS-Methode war es möglich, eine Rohstoffeingangsprüfung-Routine durchzuführen. Das Ziel war, eine Korrelation zwischen den im Labor gefundenen Ergebnissen und der Wirkung eines bestimmten Rohstoffes auf das Produkt in den Linien zu finden. Diese Korrelation wurde mit einigen Viscalex HV 30 Chargen nachgewiesen, d.h., die FAS-Methode ist empfindlich auf die Qualität dieses Rohstoffes.

Trotz der guten Ergebnisse ist diese Prüfmethode noch zu zeitaufwendig und zu kostspielig. Deswegen ist der zweite Teil der Doktorarbeit auf Umgehung dieser beiden Nachteile fokussiert. Um für eine spätere betriebliche Anwendung Messzeit und Analysenkosten zu reduzieren, werden spektroskopische Messungen der Rohstoffe und der Nasslacke gleichzeitig zur FAS-Methode durchgeführt (**Abbildung 3-02**). Die gewählten Methoden sind die Nahinfrarot-, die Raman- und die Mittelinfrarot/ATR- Spektroskopie.

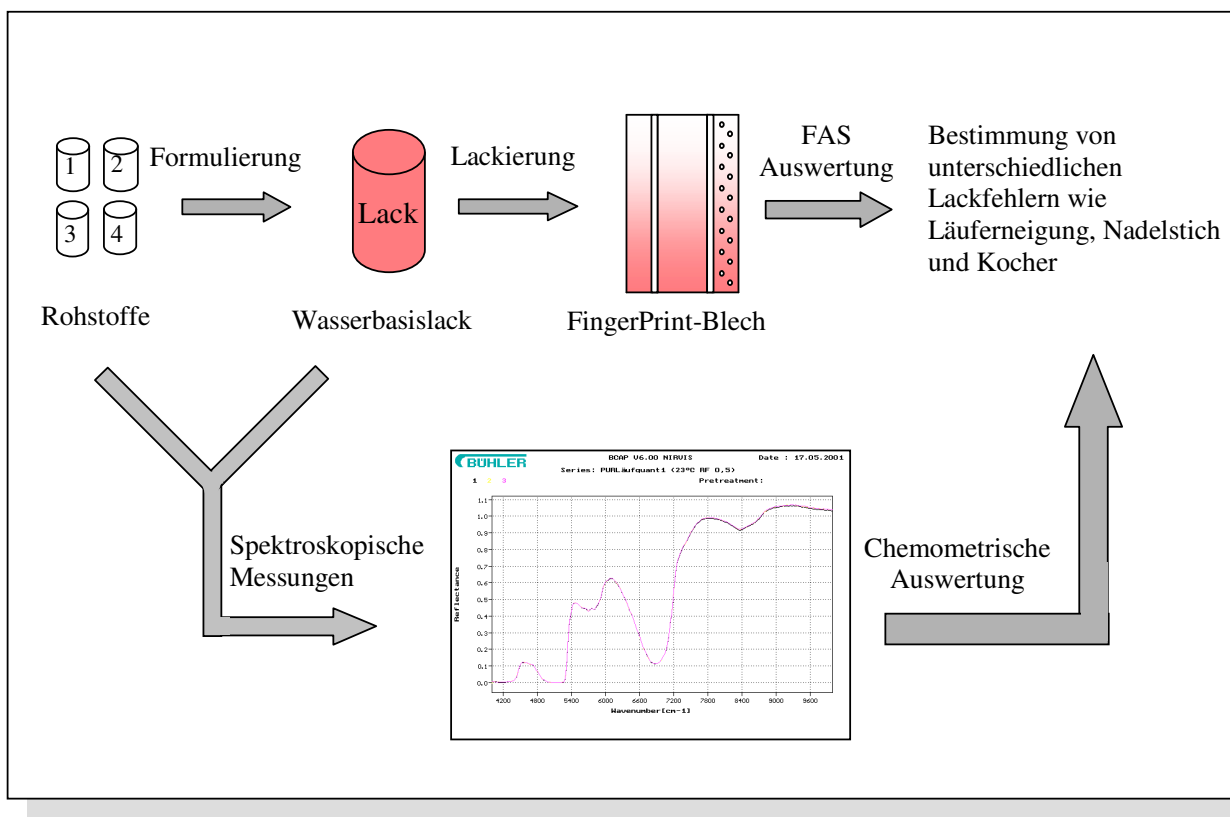


Abbildung 3-02: Schematische Beschreibung des Analysenverfahrens durch Kombination der spektroskopischen Methode mit der FAS-Auswertung als Referenzmethode

Die Methode basiert auf der Erstellung eines Kalibrationsmodelles mit den über die FAS-Methode bestimmten Lackparameter-Werten und den von den entsprechenden Rohstoffen erstellten Schwingungsspektren. Generell bietet die Chemometrie zwei unterschiedliche Auswertungsmöglichkeiten: eine qualitative Auswertung (z.B. durch ein PCA-Modell) und eine quantitative Auswertung (z.B. nach einem PLS-Modell).

Die nach diesem Verfahren erzielten quantitativen Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengefasst. Die Zeichen \pm bedeuten, daß ein brauchbares Kalibrationsmodell für eine über FAS bestimmte Lackeigenschaft mit der jeweiligen spektroskopischen Methode entwickelt werden konnte.

Tabelle 7: Ergebnisse zur Entwicklung von Kalibrationsmodellen für die über FAS bestimmten Lackeigenschaften mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden

	NIR	Raman	MIR/ATR
Auswertung für die Läuferneigungsgrenze	–	–	+
Auswertung für die Kochergrenze	–	–	+
Auswertung für die Nadelstichgrenze	–	–	–

Die ersten Ergebnisse mit der NIR-Spektroskopie zeigten, daß keine Korrelation zwischen den Rohstoff-Spektren (bzw. Nasslack-Spektren) und den Lackfehlern besteht. Weder durch qualitative noch durch quantitative chemometrische Auswertung war es möglich, eine Vorhersage zur Lackqualität aus den Spektren des für die Formulierung verwendeten Rohstoffes zu machen. Für die Methode der Raman-Spektroskopie wurden einige Verbesserungen umgesetzt, um bessere Ergebnissen zu erhalten. Dennoch konnten die Auswertungen nicht wesentlich verbessert werden. Diesmal wurden nur die Spektren der Rohstoffe geprüft, weil das Vorhandensein von Pigmenten in den Nasslacken Fluoreszenz bewirkt.

Die letzten Versuche wurden mit der MIR/ATR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurden nur die Spektren von Nasslacken aufgenommen, weil die Erfahrung mit den anderen spektroskopischen Verfahren gelehrt hatte, dass die Chance zur Erzielung einer Korrelation zwischen den über FAS bestimmten Lackparametern und der spektroskopischen Methode für den Nasslack besser ist als für die Rohstoffe.

Die MIR/ATR-Methode hat gezeigt, daß die statistischen Parameter des Kalibrationsmodelles für die Eigenschaften Läuferneigung und Kocher gut genug sind, um über eine Korrelation zwischen den MIR/ATR-Spektren der Nasslacke und diesen Lackparametern eine Vorhersage unbekannter Nasslacke durchzuführen. Für die Eigenschaft Nadelstiche konnten allerdings noch immer keine Vorhersagen gemacht werden.

Mit diesen verschiedenen Prüfmethoden soll die Qualität von Rohstoffen (bzw. Nasslacken) analysiert werden aber aus physikalischer Sicht ist die Eigenschaft Nadelstich stärker von Applikationsparametern als von der Rohstoff-Qualität abhängig. Deswegen ist es verständlich, daß keine befriedigenden Ergebnisse mit der Lackeigenschaft Nadelstich erzielt werden konnten.

Die entwickelten Kalibrationsmodelle stellen die Grundlage zur Bestimmung der Lackparameter der unbekannten Proben dar: die Aufnahme des Spektrums eines unbekannten Nasslackes (allerdings mit denselben Bestandteilen, derselben Formulierung und demselben Lackierprogramm wie die für die Erstellung des Kalibrationsmodelles verwendeten Nasslacke) soll mit Hilfe des Kalibrationsmodelles ein bestimmter Lackparameter vorhergesagt werden.

Die Vorhersage der Qualität des Fertigproduktes aus den Prüfungsergebnissen der Rohstoffqualität ist extrem schwierig. Der Weg von den isolierten Rohstoffen zum fertigen, applizierten Lack ist lang (siehe **Abbildung 3-01**) und bei jedem Verfahrensschritt tragen chemische Wechselwirkungen in zunehmendem Masse zu den Eigenschaften des Fertigproduktes bei.

Diese Doktorarbeit hat gezeigt, daß es nicht möglich ist, durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Rohstoffe über chemometrische Verfahren die Qualität des applizierten Lackes vorherzusagen. Als Alternative hat sich allerdings die Prüfung von Nasslacken mit der MIR/ATR-Spektroskopie herausgestellt. Mit diesem Untersuchungsverfahren wäre es nicht mehr erforderlich, die Lacke aufzutragen und die Bleche mit der FAS-Methode zu vermessen.

Neben der Rentabilitätsfrage muss allerdings für eine Implementierung dieser Methode in die betriebliche Routine die Anwendung auf andere Rohstoffe und gegebenenfalls auf andere Lackparameter getestet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] : **P. Nannetti**
Lack für Einsteiger
Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1999
- [2] : **Herberts Aqua Base**
Interne Dokumente
Herberts GmbH, Wuppertal
- [3] : **Binks**
Bedienungsanleitung für die Lackierkabine
Binks GmbH, 1989
- [4] : **Liman**
Dokumentation Farbprüfanlage
Liman GmbH & Co, 1998
- [5] : **DuPont Performance Coatings GmbH**
interne Unterlagen
- [6] : **Fischer**
Bedienungsanleitung Deltascope MP30
Fischer GmbH & Co, 1997
- [7] : **Byk-Gardner**
Micro-metallic, Bedienungsanleitung, 1995

[8] : Byk-Gardner

Micro-Tri-Gloss, Produktinformation, 1995

[9] : Byk-Gardner

wave-scan plus laboratory, Bedienungsanleitung, 1995

[10] : X-Rite Cooperation

A guide to understanding Color Communication

<http://www.xrite.com>

[11] : H. Naumer und W. Heller

Untersuchungsmethoden in der Chemie

Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York, 1986

[12] : E. Leibnitz, H.G. Struppe

Handbuch der Gas-Chromatographie, 2. Auflage

Verlag Geest and Portig, Leipzig, 1966

[13] : W. Rödel, G. Wölm

Grundlagen der Gas-Chromatographie

VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1979

[14] : A.J.P. Martin, R.L.M. Synge

Biochem. J. 35: 1358, 1941

[15] : A.J.P. Martin, A.T. James

Biochem. J. 63: 138, 1956

[16] : M. Otto*Analytische Chemie*

Wiley-VCH, Weinheim, 2000

[17] : W. Gottwald*Instrumentell-analytisches Praktikum, Band 4b*

VCH, Weinheim, 1996

[18] : K.K. Unger*Handbuch der HPLC*

GIT Verlag, Darmstadt, 1994

[19] : S. Lindsay*Einführung in die HPLC*

Vieweg, Braunschweig, 1996

[20] : Merck GmbH*Anleitung für das HPLC-Gerät***[21] : B. F. Pease***Basic Instrumental Analysis*

D. Van Nostrand Company, New York, 1980

[22] : E. de Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant*Mass Spectrometry: Principles and Application*

Wiley and Masson, Chichester, 1996

[23] : **C. Brunie, H. Voshage**

Massenspektrometrie

Karl Thiemig KG München Verlag, 1964

[24] : **H. Budzikiewicz**

Massenspektrometrie

VCH, Weinheim, 1992

[25] : **H. Günther**

NMR-Spektroskopie

Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1992

[26] : **B. Schrader**

Infrared and Raman Spectroscopy

VCH Verlag, Weinheim, 1995

[27] : **N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley**

Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Third Edition

Academic Press, Inc., San Diego, 1990

[28] : **W. Herschel**

Experiments on the refrangibility of the invisible rays of sun

J. Near Infrared Spectrosc. 2000, **8**, 75-86

[29] : **W. Abney, R.E. Festing**

Phil. Trans. 172 : 887, 1885

[30] : J.W. Robinson*Handbook of Spectroscopy*

Volume III, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974

[31] : H.H. Perkampus*Lexikon Spektroskopie*

VCH Verlag, Weinheim, 1993

[32] : H. Günzler, H.M. Heise*IR-Spektroskopie, eine Einführung*

VCH Verlag, Weinheim, 1996

[33] : Internetwww.multimania.com/nirspectroscopy/

Übersetzung von französisch auf deutsch

[34] : O.E. Brigham*Schnelle Fourier-Transformation, 6. Auflage*

Oldenburg Verlag, München, Wien, 1995

[35] : H.W. Siesler, K. Holland-Moritz*Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*

Marcel Dekker, Inc., New York, 1980

[36] : Bühler AG*Wirkweise: Analysentechnologie*

Uzwil, 11. Mai 1994

[37] : Internet

www.krref.krefeld.schulen.net/referat/chemistry/r0012t00.htm/

[38] : T.R. Gilson, P.J. Hendra

Laser Raman Spectroscopy

Wiley Interscience, Chichester, 1970

[39] : A. Anderson

The Raman Effect

Marcel Dekker, Inc., New York, 1970

[40] : D.A. Long

Raman Spectroscopy

Mc Graw-Hill International Book Company, New York-Düsseldorf 1977

[41] : H.A. Szymanski

Raman Spectroscopy

Plenum Press, New York, 1967

[42] : C.V. Raman, K.S. Krishnan

Nature, **121**, 501, 619 (1928)

[43] : C.V. Raman, K.S. Krishnan

Indian J. Phys., **2**, 399 (1928)

[44] : Internet

www.raman.de/html/body_grundlag.htm

[45] : Bruker Optik GmbH

Handbuch zum Bruker FTIR/FT-Raman Spektrometer, Ettlingen, 2001

[46] : Internet

www.uni-ulm.de/schwingungsspektroskopie/ir.html

[47] : Internet

www1.physik.uni-greifswald.de/download/dissertation/nitschke-dr.pdf

[48] : F. Beari

Entwicklung eines FT-IR-spektroskopischen Verfahrens zur analytischen Beurteilung von Beschichtungen auf glatten Oberflächen

Diplomarbeit, Universität Essen, 2000

[49] : N.J. Harrick

Internal Reflection Spectroscopy

Interscience, New York, 1975

[50] : N.J. Harrick

J. Phys. Chem., **64**, 1110 (1960)

[51] : J. Fahrenfort

Spectrochim. Acta, **17**, 698 (1961)

[52] : H. Günzler, H. Böck

IR-Spektroskopie – Eine Einführung

2. überarbeitete Auflage, VCH-Verlag, Weinheim 1988

[53] : G. Kortüm

Reflexionsspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen
Springer-Verlag, Berlin 1969

[54] : M. Klemt

Untersuchung der Ringleitungsstabilität von wasserbasierenden Automobil-Serienlacken
Diplomarbeit, Universität Essen, 2002

[55] : M. Otto

Chemometrie
VCH Verlag, Weinheim, 1. Aufl, 1997

[56] : M. Horn, R. Winzen

Kursunterlagen NIR-Support
Horn & Winzen GbR Essen, 2000

[57] : J.P. Conzen

Multivariate Kalibration
Bruker Optik GmbH, 3. Aufl., 2000

[58] : Unscrambler Software

Handbuch für die Anwendung des Unscramblers ®

[59] : Bühler AG

Wirkweise, Analysentechnologie
6.93 / OH, Version 3, Uzwil, 1993

[60] : Bruker

Opus-NT Applikations- und Meßsoftware

Bruker Optik GmbH, Ettlingen, 2. Aufl., 1999

[61] : K. Esbensen

Multivariate Analysis in Practice

CAMO AS Development & Support, Trondheim, 3rd Edition, 1998

[62] : S. Borchert

Nahinfrarotspektroskopische Untersuchungen fester Arzneistoffformulierungen

Diplomarbeit, Universität Essen, 2001

[63] : I. Gerber

*Rohstoffkontrolle in der Kunststoffverarbeitung mit der Nahinfrarot (NIR)-
Spektroskopie*

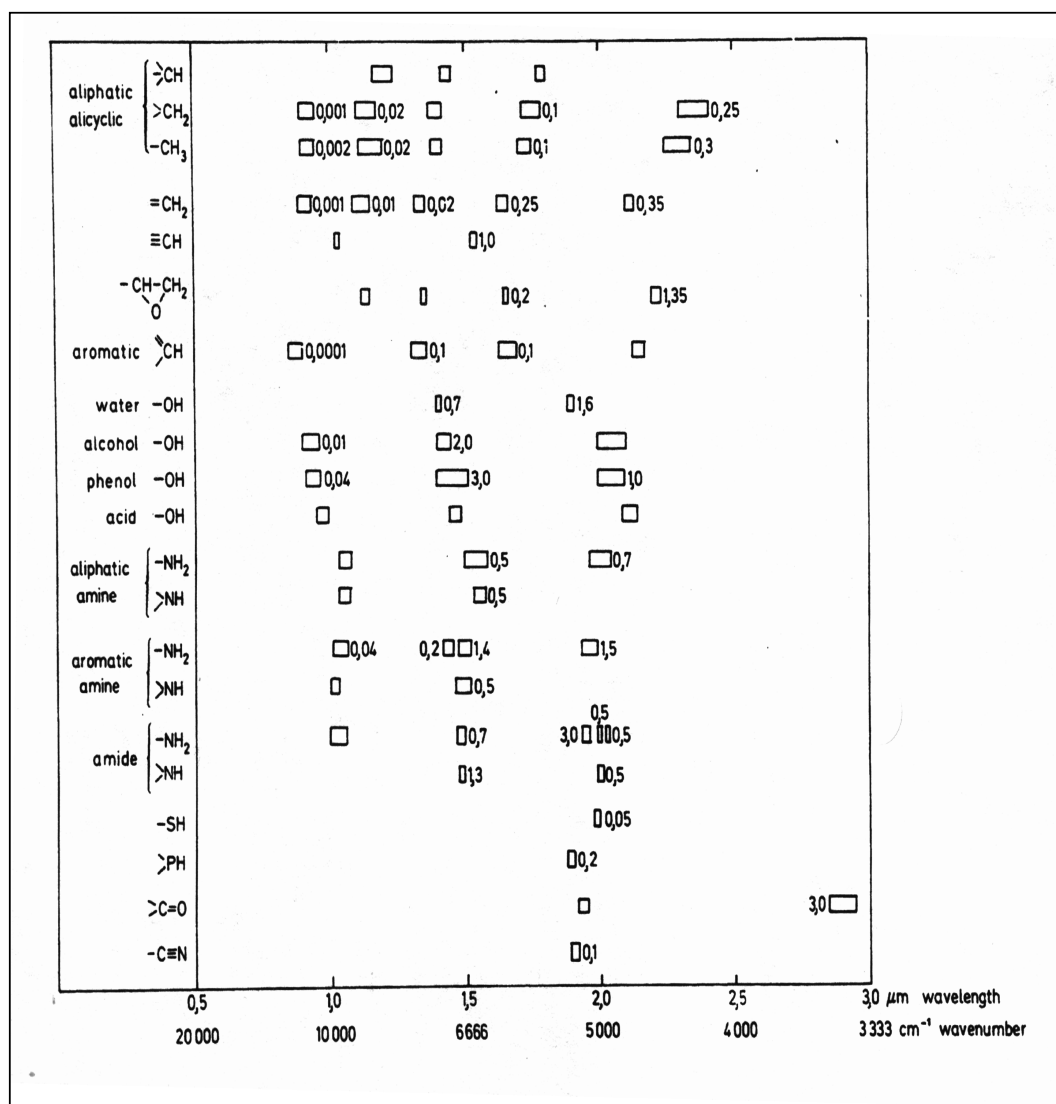
Diplomarbeit, Universität Essen, 2002

[64] : Herberts Automotive System

Know How

Herberts GmbH, 1998

Anhang 1: Tabelle mit charakteristischer Absorptionsbanden des NIR-Bereiches und Werten der Extinktionskoeffizienten [35].



Anhang 2: FAS-Auswertung für die R&R-Studie

	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d
PUR 413	4098168	4098168	4098168	4098168	4098168	4098168	4098168	4098168	4085468	4085468	4085468	4085468
Daotan 1686	2067026	2067026	2067026	2067026	2075761	2075761	2075761	2075761	2067026	2067026	2067026	2067026
Viscalex HV30	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120
Maprenal MF 900	2068335	2068335	2068335	2068335	2068335	2068335	2068335	2068335	2068335	2068335	2068335	2068335
Krater	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dellen	0	0	6	0	0	0	0	0	2	0	20	20
pH-Wert	7,76	7,74	7,76	7,76	7,75	7,77	7,72	7,72	7,74	7,72	7,72	7,72
pH-Wert nach 24h	7,76	7,75	7,74	7,75	7,71	7,74	7,73	7,73	7,72	7,72	7,70	7,70
Viskosität / s DIN4	27	28	28	28	28	28	28	29	26	26	27	27
Viskosität nach 24h / s DIN4	29	29	30	30	30	30	30	31	29	29	29	28
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	4	6	2	1	6	6	4	3	5	7	4	4
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	28	26	24	23	26	26	22	24	26	26	25	24
Schichtdicke CC (µm)	42	43	43	43	42	43	47	44	42	41	42	38
Läuferneigung (µm)	23	24	>24	23	25	25	21	22	22	24	24	>24
sagging index (µm)	23	24	>24	23	25	24	21	22	23	24	25	>24
Kocher (µm)	11	11	7	6	11	12	9	7	10	11	9	6
Nadelstiche (µm)	20	22	>24	23	20	23	>21	>22	19	21	>25	>24
Nadelstiche	<50	<50	2	1	<100	<100	0	0	<100	<100	0	0
Benetzung LWmax	1	1	3	4	1	1	3	3	1	1	4	5
Benetzung LWmin	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	10
Schichtdicke LWmin (µm)	5	5	8	8	5	4	14	5	4	6	10	2
Lackstand SWmax	2	1	15	14	2	2	12	9	2	2	14	17
Lackstand SWmin	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4
Schichtdicke SWmin (µm)	5	5	8	6	5	4	6	7	4	6	10	7

Anhang 2: FAS-Auswertung für die R&R-Studie

	4a	4b	4c	4d	5a	5b	5c	5d	6a	6b	6c	6d
PUR 413	4098168	4098168	4098168	4098168	4098168	4098168	4098168	4098168	4085468	4085468	4085468	4085468
Daotan 1686	2067026	2067026	2067026	2067026	2075761	2075761	2075761	2075761	2067026	2067026	2067026	2067026
Viscalex HV30	2077210	2077210	2077210	2077210	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120	2070120
Maprenal MF 900	2068335	2068335	2068335	2068335	2075090	2075090	2075090	2075090	2077748	2077748	2077748	2077748
Krater	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dellen	2	2	0	1	0	0	0	0	2	1	20	20
pH-Wert	7,88	7,89	7,87	7,87	7,73	7,75	7,8	7,81	7,74	7,75	7,86	7,85
pH-Wert nach 24h	7,85	7,84	7,83	7,83	7,71	7,74	7,77	7,76	7,77	7,76	7,75	7,74
Viskosität / s DIN4	27	26	28	29	28	28	28	28	27	28	28	28
Viskosität nach 24h / s DIN4	28	28	29	29	30	29	30	30	29	30	30	30
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	5	5	3	2	6	6	9	2	7	5	6	4
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	26	24	24	24	28	26	26	24	25	26	24	24
Schichtdicke CC (µm)	42	42	46	45	43	43	43	45	43	43	42	43
Läuferneigung (µm)	23	23	>24	>24	23	25	>26	>24	24	23	>24	>24
sagging index (µm)	24	23	>24	>24	23	25	>26	>24	25	23	>24	>24
Kocher (µm)	10	12	7	7	12	12	8	6	12	10	11	9
Nadelstiche (µm)	20	19	23	22	20	19	>26	18	21	20	23	>24
Nadelstiche	<100	<100	10	2	<100	<100	0	4	<100	<100	<50	0
Benetzung LWmax	1	2	6	4	1	2	2	3	1	1	10	3
Benetzung LWmin	1	2	2	2	1	1	1	2	1	1	2	1
Schichtdicke LWmin (µm)	4	4	6	8	5	8	9	3	5	4	11	7
Lackstand SWmax	2	2	17	16	2	3	10	20	2	2	30	17
Lackstand SWmin	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	3	2
Schichtdicke SWmin (µm)	4	4	7	6	5	8	9	3	5	4	11	9

Anhang 3: FAS-Auswertung für die Rohstoffeingang-Prüfung

	Prüflack148	Prüflack149	Prüflack150	Prüflack151	Prüflack152	Prüflack153	Prüflack154	Prüflack155	Prüflack156
Datum	22.04.02	23.04.02	23.04.02	23.04.02	25.04.02	25.04.02	25.04.02	06.05.02	06.05.02
Daotan 1686	2128662	2128662	2128968	2128968	2128968	2128968	2128968	2129340	2129340
PUR 413	4224538	4224538	4224538	4224539	4224539	428556	4228557	4228557	4228558
Viscalex HV30	4217637	4225050	4225050	4225050	4225091	4225091	4225091	4225091	4225091
Maprenal MF 900	2128353	2128353	2128353	2128353	2128353	2128353	2128353	2128353	2128353
pH-Wert	7,74	7,69	7,75	7,84	7,81	7,7	7,74	7,76	7,77
pH-Wert nach 24h	7,68	7,73	7,74	7,81	7,78	7,69	7,7	7,77	7,76
Viskosität / s DIN4	26	26	27	26	26	26	26	27	27
Viskosität nach 24h / s DIN4	28	27	28	27	27	28	28	28	28
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	1	2	1	3	1	3	1	3	2
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	29	26	26	26	26	30	27	24	24
Schichtdicke CC (µm)	42	42	42	42	41	41	41	39	39
Läuferneigung (µm)	18	18	17	15	17	16	17	17	17
sagging index (µm)	19	18	16	15	17	17	17	18	17
Nadelstiche (µm)	17	24	20	20	21	20	21	18	17
Nadelstiche	<100	<150	<100	<50	<150	<100	<100	<100	<50
Kocher (µm)	17	18	17	17	17	16	17	13	15
Overspray Absorption (delta L)	3,8	2,9	3,2	2,8	3,6	2,8	3	2,9	2,2
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	9	7	9	7	6	7	8	5	7
Start Steigung LW/SW (µm)	14	13	14	13	13	13	14	16	12
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Benetzung SWmin	3	3	3	3	3	3	3	2	2
Wettingpoint LWmin (µm)	9	8	10	8	6	8	9	6	9
Wettingpoint SWmin (µm)	10	9	10	8	8	8	8	7	10
Lackstand LW (µm)	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 2
Mikro-Strukture	1	1	1	1	1	1	1	1	1,5
Lackstand SW (µm)	3 - 7	3 - 5	3 - 7	3 - 5	3 - 8	3 - 6	3 - 6	2 - 5	2 - 7
Orange peel	5	4	5	4	5,5	4,5	4,5	3,5	3,5
Nasslack-Festkörper (%)	23,5	23,03	23,41	23,02	23,32	24,07	23,97	23,88	23,57

Anhang 3: FAS-Auswertung für die Rohstoffeingang-Prüfung

	Prüflack157	Prüflack158	Prüflack159	Prüflack160	Prüflack161	Prüflack162	Prüflack163	Prüflack164	Prüflack165
Datum	06.05.02	07.05.05	07.05.02	07.05.02	23.05.02	23.05.02	23.05.02	24.05.02	24.05.02
Daotan 1686	2129587	2129587	2130223	2130223	2130223	2130837	2130837	2131262	2131262
PUR 413	4228558	4228559	4228559	4228559	4228560	4228560	4228560	4228560	4233022
Viscalex HV30	4225091	4225091	4225091	4225091	4225090	4225090	4225090	4225090	4225090
Maprenal MF 900	2128353	2128353	2128353	2130262	2130262	2130262	2130621	2130621	2130621
pH-Wert	7,76	7,8	7,75	7,73	7,74	7,69	7,75	7,72	7,63
pH-Wert nach 24h	7,75	7,74	7,71	7,71	7,73	7,71	7,74	7,73	7,67
Viskosität / s DIN4	27	27	27	27	26	27	26	26	26
Viskosität nach 24h / s DIN4	29	28	28	28	27	28	27	27	28
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	1	4	5	5	2	1	1	2	1
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	24	23	25	25	28	25	27	25	26
Schichtdicke CC (µm)	40	41	42	41	40	40	40	40	39
Läuferneigung (µm)	17	19	15	20	18	18	19	17	19
sagging index (µm)	17	19	15	21	19	18	20	18	20
Nadelstiche (µm)	18	19	15	18	19	18	20	17	19
Nadelstiche	<100	<100	<200	<250	<50	<50	<100	<100	<200
Kocher (µm)	15	16	13	17	14	13	15	13	15
Overspray Absorption (delta L)	2,1	2,3	2,7	2,3	3,1	3	2,5	3,2	2
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	7	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	8	6	8	7	8	8	7	7	7
Start Steigung LW/SW (µm)	12	16	12	14	12	13	11	13	14
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Benetzung SWmin	7	6	3	4	3	2	3	4	4
Wettingpoint LWmin (µm)	2	3	6	8	9	8	9	8	8
Wettingpoint SWmin (µm)	8	6	6	9	9	8	9	10	8
Lackstand LW (µm)	1 - 1	1 - 2	1 - 2	1 - 1	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 1	1 - 2
Mikro-Strukture	1	1,5	1,5	1	1,5	1,5	1,5	1	1,5
Lackstand SW (µm)	2 - 6	4 - 8	4 - 8	4 - 8	3 - 9	4 - 8	3 - 6	4 - 8	4 - 6
Orange peel	3	6	6	6	6	6	4,5	6	3
Nasslack-Festkörper (%)	22,88	23,64	24,94	24,95	23,4	22,71	23,26	23,12	23,96

Anhang 3: FAS-Auswertung für die Rohstoffeingang-Prüfung

	Prüflack166	Prüflack167	Prüflack168	Prüflack169	Prüflack170	Prüflack171	Prüflack172	Prüflack173	Prüflack174
Datum	31.05.02	31.05.02	31.05.02	31.05.02	31.05.02	03.06.02	03.06.02	03.06.02	04.06.02
Daotan 1686	2131262	2132009	2132009	2131728	2131728	2131728	2131728	2131728	2131728
PUR 413	4233022	4233022	4233023	4233023	4233224	4233224	4233225	4235825	4235826
Viscalex HV30	4231838	4231838	4231838	4231838	4231838	4231838	4231838	4231838	4231838
Maprenal MF 900	2130621	2130621	2130621	2130621	2130621	2130833	2130833	2130833	2130833
pH-Wert	7,74	7,72	7,73	7,73	7,75	7,7	8	7,95	8,11
pH-Wert nach 24h	7,71	7,71	7,73	7,73	7,75	7,69	7,98	7,93	8,1
Viskosität / s DIN4	25	25	25	24	23	24	23,5	23	23
Viskosität nach 24h / s DIN4	25	25	24	24	24	24	24	24	23
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	4	4	2	4	2	2	3	2	2
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	25	26	24	24	25	25	24	25	25
Schichtdicke CC (µm)	39	39	40	39	40	40	39	40	40
Läuferneigung (µm)	17	16	16	14	14	15	13	13	13
sagging index (µm)	17	15	15	14	14	15	13	14	14
Nadelstiche (µm)	17	15	18	17	27	19	18	17	17
Nadelstiche	<100	<100	<100	<200	<200	<50	<200	<200	<200
Kocher (µm)	14	14	16	13	13	13	13	13	14
Overspray Absorption (delta L)	3,7	3,4	3,3	3	4,1	2,8	3,4	3,1	4,1
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	6	7	keine	keine	7	6	keine	keine	keine
Start Steigung LW/SW (µm)	14	13	16	12	13	12	13	12	13
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Benetzung SWmin	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	8	8	8	8	7	8	8	8	8
Wettingpoint SWmin (µm)	8	8	8	8	7	8	8	8	7
Lackstand LW (µm)	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 3	1 - 2
Mikro-Struktur	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2	2
Lackstand SW (µm)	3 - 8	3 - 8	3 - 6	3 - 10	3 - 8	3 - 7	3 - 10	3 - 10	3 - 10
Orange peel	5,5	5,5	4,5	6,5	5,5	5	6,5	6,5	6,5
Nasslack-Festkörper (%)	23,48	23,33	23,5	23,27	23,13		22,77	23,29	24,31

Anhang 3: FAS-Auswertung für die Rohstoffeingang-Prüfung

	Prüflack175	Prüflack176	Prüflack177	Prüflack178	Prüflack179	Prüflack180	Prüflack181	Prüflack182	Prüflack183
Datum	05.06.02	12.06.02	18.06.02	24.06.02	25.06.02	25.06.02	25.06.02	26.06.02	26.06.02
Daotan 1686	2131728	2131728	2131728	2131728	2133031	2133031	2133031	2133031	2133031
PUR 413	4235826	4235826	4235826	4239262	4239262	4239262	4239263	4239263	4239304
Viscalex HV30	4241335	4231840	4241336	4241336	4241336	4241336	4241336	4241336	4241336
Maprenal MF 900	2130833	2130833	2130833	2130833	2130833	2133713	2133713	2130833	2130833
pH-Wert	7,84	7,83	7,87	7,72	7,81	7,75	7,74	7,79	7,83
pH-Wert nach 24h	7,79	22,5	7,8	7,73	7,77	7,72	7,74	7,65	7,7
Viskosität / s DIN4	21	7,81	21	20	21	21	21	21	22
Viskosität nach 24h / s DIN4	22	22	22	21	21	21	21	22	22
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	3	2	1	3	3	3	2	1	2
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	25	25	26	23	24	25	24	23	24
Schichtdicke CC (µm)	40	40	40	40	39	40	40	38	40
Läuferneigung (µm)	14	14	13	10	10	9	12	12	11
sagging index (µm)	14	13	13	10	10	10	12	12	11
Nadelstiche (µm)	19	19	16	16	20	17	20	17	19
Nadelstiche	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Kocher (µm)	14	10	16	13	14	15	13	14	13
Overspray Absorption (delta L)	2,7	4,1	3,2	4,5	3,9	4,5	3,9	4,8	3,6
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Start Steigung LW/SW (µm)	14	13	12	13	15	15	15	17	14
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	2	1
Benetzung SWmin	3	2	2	3	3	3	3	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	8	7	8	7	7	10	10	10	9
Wettingpoint SWmin (µm)	8	8	8	7	7	8	6	10	7
Lackstand LW (µm)	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 3	1 - 2	1 - 2	1 - 2	2 - 2	1 - 2
Mikro-Struktur	1,5	1,5	1,5	2	1,5	1,5	1,5	2	1,5
Lackstand SW (µm)	3 - 6	2 - 5	2 - 5	3 - 8	3 - 5	3 - 5	3 - 8	3 - 6	3 - 8
Orange peel	4,5	3,5	3,5	5,5	4	4	5,5	4,5	5,5
Nasslack-Festkörper (%)	23,41	23,36	23,04	22,86	22,72	22,9	22,91	23,32	23,6

Anhang 3: FAS-Auswertung für die Rohstoffeingang-Prüfung

	Prüflack184	Prüflack185	Prüflack186	Prüflack187	Prüflack188	Prüflack189	Prüflack190	Prüflack191	Prüflack192
Datum	26.06.02	01.07.02	01.07.02	01.07.02	01.07.02	01.07.02	02.07.02	02.07.02	03.07.02
Daotan 1686	2132596	2132596	2132596	2133364	2133735	2133735	2133735	2133735	2133735
PUR 413	4239305	4241119	4241121	4239305	4239305	4239305	4241120	4241118	4243858
Viscalex HV30	4241336	4241336	4241336	4241336	4241336	4246122	4241120	4243122	4246122
Maprenal MF 900	2130833	2130833	2130833	2130833	2130833	2130833	2130833	2130833	2130833
pH-Wert	7,84	7,87	7,81	7,83	7,82	7,67	7,69	7,79	7,71
pH-Wert nach 24h	7,71	7,76	7,7	7,72	7,73	7,62	7,57	7,72	7,65
Viskosität / s DIN4	21	21	22	22	22	24	25	24	25
Viskosität nach 24h / s DIN4	22	22	23	23	23	27	26	26	26
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	3	2	2	3	1	1	1	1	4
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	25	25	25	24	23	26	25	25	24
Schichtdicke CC (µm)	38	41	40	39	39	41	40	41	40
Läuferneigung (µm)	11	11	12	13	13	16	16	15	18
sagging index (µm)	11	11	12	14	14	16	16	15	18
Nadelstiche (µm)	17	16	13	18	19	17	21	20	20
Nadelstiche	<200	<100	<50	<50	<100	<200	<200	<200	<200
Kocher (µm)	13	13	13	15	16	14	18	15	15
Overspray Absorption (delta L)	3,8	4,4	3,9	4,3	4,1	2,4	3	3,1	3,3
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	keine	keine	7	keine	4	7	keine	6	7
Start Steigung LW/SW (µm)	14	15	14	16	18	13	14	13	14
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Benetzung SWmin	3	4	3	4	3	3	3	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	10	6	8	8	6	9	8	7	8
Wettingpoint SWmin (µm)	7	7	8	8	5	8	8	7	8
Lackstand LW (µm)	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 1	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2
Mikro-Struktur	1,5	1,5	1,5	1,5	1	1,5	1,5	1,5	1,5
Lackstand SW (µm)	3 - 6	4 - 7	3 - 8	4 - 5	3 - 3	3 - 8	3 - 6	3 - 6	3 - 7
Orange peel	4,5	5,5	5,5	4,5	3	5,5	4,5	4,5	5
Nasslack-Festkörper (%)	23,12	23,37	22,99	23,63	22,94	23	23,23	23,22	22,12

Anhang 3: FAS-Auswertung für die Rohstoffeingang-Prüfung

	Prüflack193	Prüflack194	Prüflack195	Prüflack196	Prüflack197	Prüflack198	Prüflack199	Prüflack200
Datum	03.07.02	10.07.02	10.07.02	10.07.02	10.07.02	10.07.02	10.07.02	15.07.02
Daotan 1686	2133735	2134066	2134066	2134483	2134483	2134483	2134757	2135214
PUR 413	4243858	4243858	4243859	4243859	4243859	4243861	4243861	4243861
Viscalex HV30	4246122	4246122	4246122	4246122	4246122	4246122	4246122	4246122
Maprenal MF 900	2133838	2133838	2133838	2133838	2134917	2134917	2134917	2134917
pH-Wert	7,68	7,61	7,53	7,55	7,51	7,68	7,71	7,71
pH-Wert nach 24h	7,6	7,6	7,54	7,54	7,52	7,67	7,71	7,54
Viskosität / s DIN4	24	24	24	24	24	24	24	24
Viskosität nach 24h / s DIN4	26	25	25	26	26	26	26	25
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	1	2	3	2	3	3	3	1
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	25	24	26	26	26	25	25	25
Schichtdicke CC (µm)	41	40	40	40	40	40	42	42
Läuferneigung (µm)	17	18	18	17	17	17	17	15
sagging index (µm)	17	19	19	18	17	17	17	15
Nadelstiche (µm)	19	18	18	17	17	17	17	18
Nadelstiche	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<100
Kocher (µm)	17	16	16	17	15	15	13	15
Overspray Absorption (delta L)	3,3	3	2,5	2,3	2,3	2,5	2,8	3,6
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	6	7	6	7	6	5	7	6
Start Steigung LW/SW (µm)	13	16	14	14	14	15	15	14
Benetzung LWmin	1	1	1	2	1	1	1	1
Benetzung SWmin	3	3	3	3	3	3	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	6	8	6	7	6	8	8	6
Wettingpoint SWmin (µm)	8	7	8	7	7	6	8	6
Lackstand LW (µm)	1 - 2	1 - 2	1 - 2	2 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2
Mikro-Strukture	1,5	1,5	2	2	1,5	1,5	1,5	1,5
Lackstand SW (µm)	3 - 7	3 - 8	3 - 8	3 - 6	3 - 8	4 - 7	3 - 7	3 - 8
Orange peel	5	4	5,5	4,5	5,5	5,5	5	5,5
Nasslack-Festkörper (%)	23,36	22,7	22,89	23,09	23,16	21,64	23,14	22

Anhang 4: FAS-Auswertung der Daotan-Prüfung für die NIR-Methode

	Referenz1	Daotan 1	Daotan 2	Daotan 3	Daotan 4	Daotan 5	Daotan 6	Daotan 7	Daotan 8	Daotan 9	Daotan10	Daotan11
Daotan 1686	2082747	2065707	2067026	2070104	2070559	2070781	2071830	2072050	2074559	2074884	2075122	2075761
Pur 413	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242
Viscalex HV30	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620
Maprenal MF 900	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324
pH-Wert	7,74	7,82	7,83	7,83	7,92	7,91	7,87	7,84	7,95	7,87	7,87	7,84
pH-Wert nach 24h	7,83	7,83	7,85	7,81	7,91	7,90	7,85	7,81	7,91	7,86	7,88	7,85
Viskosität / s DIN4	26	26	25	24	25	26	25	27	27	26	26	26
Viskosität nach 24h / s DIN4	28	28	27	26	27	28	27	29	29	28	27	27
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	6	7	7	8	9	5	6	8	6	7	7	5
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	26	24	27	24	26	26	25	25	26	25	25	27
Schichtdicke CC (µm)	43	43	43	43	44	43	41	42	42	43	43	43
Läuferneigung (µm)	23	21	24	24	20	21	23	19	21	20	20	19
sagging index (µm)	23	21	24	24	20	21	23	20	21	20	21	19
Kocher (µm)	11	12	12	13	13	12	9	11	10	13	13	13
Nadelstiche (µm)	20	21	23	16	13	18	21	19	20	20	20	16
Nadelstiche	<150	<100	<100	<50	<150	<150	<150	<100	<150	<150	<150	<150
Start Steigung LW/SW (µm)	17	16	20	17	17	15	17	18	17	18	18	18
Benetzung LWmax	1	1	6	1	1	1	1	1	1	2	2	16
Benetzung LWmin	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Schichtdicke LWmin (µm)	6	7	11	8	6	5	5	6	5	10	10	14
Lackstand SWmax	2	2	3	3	2	2	2	2	2	3	3	9
Lackstand SWmin	2	2	3	3	2	2	2	2	2	3	3	4
Schichtdicke SWmin (µm)	6	7	6	8	6	5	5	6	5	6	6	14

NIR-Methode

[illegible]

Anhang 4: FAS-Auswertung der Daotan-Prüfung für die NIR-Methode

	Daotan24	Daotan25	Daotan26	Daotan27	Daotan28	Daotan29	Daotan30	Daotan31
Daotan 1686	2081152	2081350	2082063	2082510	2082510	2082747	2083453	2083885
Pur 413	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242	4107242
Viscalex HV30	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620
Maprenal MF 900	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324
pH-Wert	7,83	7,78	7,80	7,81	7,86	7,80	7,81	7,86
pH-Wert nach 24h	7,82	7,77	7,78	7,79	7,81	7,79	7,81	7,85
Viskosität / s DIN4	25	24	26	28	26	25	27	25
Viskosität nach 24h / s DIN4	27	26	27	29	28	27	28	26
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	8	7	6	7	9	8	9	6
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	25	24	25	24	28	26	26	25
Schichtdicke CC (µm)	42	43	45	42	43	45	42	43
Läuferneigung (µm)	20	20	22	20	21	20	23	20
sagging index (µm)	20	19	22	20	20	21	23	20
Kocher (µm)	12	12	12	9	12	13	13	12
Nadelstiche (µm)	20	19	20	21	19	20	21	20
Nadelstiche	<100	<150	<100	<150	<150	<100	<150	<150
Start Steigung LW/SW (µm)	17	14	15	18	19	17	18	15
Benetzung LWmax	1	1	1	4	1	1	1	2
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1
Schichtdicke LWmin (µm)	6	6	5	10	8	6	7	10
Lackstand SWmax	3	2	2	5	2	3	2	2
Lackstand SWmin	3	2	2	3	2	2	2	2
Schichtdicke SWmin (µm)	6	6	5	10	8	8	7	5

Anhang 5: FAS-Auswertung der PUR-Prüfung für die NIR-Methode

	Referenz	PUR 1	PUR 2	PUR 3	PUR 4	PUR 5	PUR 6	PUR 7	PUR 8	PUR 9	PUR 10	PUR 11	PUR 12
Datum	26.03.01	26.03.01	26.03.01	26.03.01	26.03.01	27.03.01	27.03.01	27.03.01	27.03.01	03.04.01	03.04.01	03.04.01	03.04.01
Daotan 1686	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747
Pur 413	4107242	4114087	4114089	4120105	4120106	4120107	4122301	4122302	4122299	4122818	4122819	4122820	4122300
Viscalex HV30	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620
Maprenal MF 900	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324
pH-Wert	7,71	7,72	7,76	7,69	7,64	7,71	7,72	7,68	7,74	7,68	7,72	7,84	7,70
pH-Wert nach 24h	7,73	7,71	7,78	7,72	7,66	7,72	7,74	7,70	7,73	7,71	7,71	7,83	7,71
Viskosität / s DIN4	24	23	23	24	24	23	23	23	23	22	23	24	24
Viskosität nach 24h / s DIN4	25	25	26	25	26	25	26	26	26	24	24	26	25
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	4	3	1	3	2	4	2	2	4	2	3	2	4
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	25	25	25	25	25	25	24	23	24	25	25	24	24
Schichtdicke CC (µm)	43	43	43	42	44	44	44	43	43	42	43	42	44
Läuferneigung (µm)	19	19	19	19	19	18	18	17	17	17	18	20	17
sagging index (µm)	20	19	19	19	19	18	18	18	17	17	18	20	17
Kocher (µm)	19	19	19	19	18	19	18	15	17	17	21	18	17
Nadelstiche (µm)	22	21	24	21	22	20	20	15	19	20	23	22	21
Nadelstiche	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<150	<150	<100	<100	<100	<150
Start Steigung LW/SW (µm)	19	18	18	19	18	18	18	18	18	19	21	19	19
Benetzung LWmax	3	4	4	5	8	5	4	6	4	6	8	7	5
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
Schichtdicke LWmin (µm)	8	8	9	9	10	10	10	11	10	10	11	10	8
Lackstand SWmax	28	31	32	36	25	28	27	23	27	33	37	32	22
Lackstand SWmin	3	3	3	2	2	3	3	3	3	3	4	4	2
Schichtdicke SWmin (µm)	8	9	8	9	11	11	10	11	10	10	11	10	8

Anhang 5: FAS-Auswertung der PUR-Prüfung für die NIR-Methode

	PUR 13	PUR 14	PUR 15	PUR 16	PUR 17	PUR 18	PUR 19	PUR 20	PUR 21	PUR 22	PUR 23	PUR 24	PUR 25
Daotan 1686	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747
Pur 413	4126633	4128478	4128479	4128480	4128481	4132240	4132241	4132242	4132383	4132384	4134228	4134229	4134230
Viscalex HV30	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620
Maprenal MF 900	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324
pH-Wert	7,81	7,76	7,78	7,74	7,80	7,79	7,77	7,69	7,73	7,75	7,77	7,81	7,83
pH-Wert nach 24h	7,8	7,76	7,79	7,73	7,79	7,79	7,77	7,71	7,74	7,75	7,76	7,78	7,82
Viskosität / s DIN4	23	24	23	23	24	24	24	23	23	24	23	23	24
Viskosität nach 24h / s DIN4	25	25	24	25	26	26	26	25	25	25	25	24	25
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	4	3	3	3	2	3	4	3	2	2	4	3	2
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	24	26	25	24	24	22	23	24	23	25	25	23	24
Schichtdicke CC (µm)	43	42	42	42	42	43	42	41	42	42	42	42	43
Läuferneigung (µm)	21	18	19	20	16	17	17	19	18	17	17	19	16
sagging index (µm)	21	18	19	20	16	17	17	19	19	17	18	19	16
Kocher (µm)	19	18	18	20	16	18	16	19	18	17	20	21	16
Nadelstiche (µm)	22	20	23	20	20	19	18	22	19	17	22	21	16
Nadelstiche	<150	<50	<100	<100	<50	<50	<50	<100	<150	<100	<50	<150	<100
Start Steigung LW/SW (µm)	18	18	18	18	17	16	18	19	17	18	19	19	19
Benetzung LWmax	3	4	4	4	7	4	6	4	4	5	4	8	9
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Schichtdicke LWmin (µm)	10	11	8	8	8	9	10	10	9	10	10	10	12
Lackstand SWmax	25	26	23	25	26	25	30	32	30	35	30	29	28
Lackstand SWmin	3	2	3	3	3	4	4	3	3	3	3	3	4
Schichtdicke SWmin (µm)	10	11	8	9	8	9	10	10	9	10	10	11	12

Anhang 5: FAS-Auswertung der PUR-Prüfung für die NIR-Methode

	PUR 26	PUR 27	PUR 28	PUR 29	PUR 30	PUR 31	PUR 32	PUR 33	PUR 34	PUR 35	PUR 36	PUR 37	PUR 38
Daotan 1686	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747	2082747
Pur 413	4135130	4135131	4135133	4135134	4139184	4139185	4143767	4143707*	4144074	4144075	4144076	4144651	4144652
Viscalex HV30	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620	2082620
Maprenal MF 900	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324	2082324
pH-Wert	7,79	7,72	7,66	7,82	7,76	7,77	7,76	7,77	7,82	7,85	7,80	7,78	7,76
pH-Wert nach 24h	7,79	7,73	7,67	7,82	7,77	7,79	7,78	7,79	7,83	7,85	7,80	7,78	7,75
Viskosität / s DIN4	24	24	23	24	23	24	27	24	25	24	24	24	24
Viskosität nach 24h / s DIN4	25	26	26	25	25	25	28	26	26	26	26	27	25
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	2	3	5	5	5	3	5	4	3	2	3	4	4
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	26	24	26	25	25	22	26	25	25	24	23	25	24
Schichtdicke CC (µm)	42	43	42	43	44	44	45	44	42	42	42	43	43
Läuferneigung (µm)	17	17	18	16	16	18	21	17	17	18	18	19	17
sagging index (µm)	17	17	18	16	16	18	22	17	17	17	19	20	17
Kocher (µm)	17	17	17	15	18	19	17	15	19	18	17	20	17
Nadelstiche (µm)	20	18	22	21	22	18	23	20	20	18	19	21	20
Nadelstiche	<100	<50	<150	<150	<100	<100	<100	<100	<50	<50	<50	<50	<50
Start Steigung LW/SW (µm)	16	17	18	16	18	17	17	17	16	14	16	19	15
Benetzung LWmax	6	28	4	4	2	3	4	6	4	3	5	3	3
Benetzung LWmin	1	3	2	2	1	1	1	2	2	1	1	2	1
Schichtdicke LWmin (µm)	10	8	9	8	10	9	10	10	8	8	10	8	8
Lackstand SWmax	22	5	30	28	25	28	32	30	30	32	35	25	18
Lackstand SWmin	2	1	4	3	2	3	3	3	3	2	3	3	2
Schichtdicke SWmin (µm)	7	8	10	8	8	9	10	10	8	10	11	10	10
gemischt mit										+4143858			

Anhang 6: FAS-Auswertung der PUR-Prüfung für die Raman-Methode

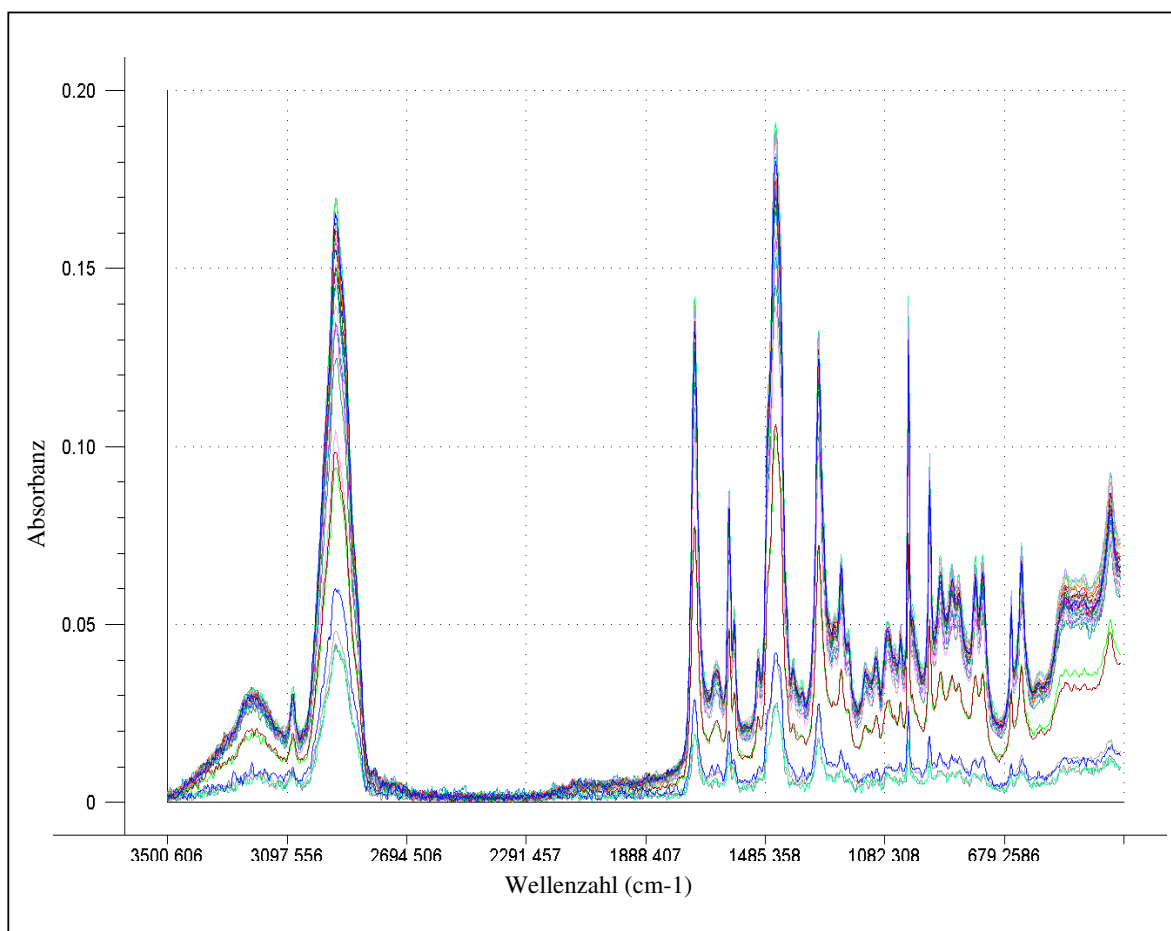
	PUR 1	PUR 2	PUR 3	PUR 4	PUR 5	PUR 6	PUR 7	PUR 8	PUR 9	PUR 10	PUR 11	PUR 12
Datum	22.10.01	22.10.01	22.10.01	22.10.01	24.10.01	24.10.01	24.10.01	24.10.01	24.10.01	25.10.01	25.10.01	30.10.01
Daotan 1686	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576
Pur 413	4182452	4182453	4179059	4179060	4182454	4185321	4179061	4182450	4182451	4173518	4173519	4173520
Viscalex HV30	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518
Maprenal MF 900	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332
pH-Wert	7,76	7,8	7,84	7,83	7,83	7,77	7,82	7,85	7,84	7,81	7,83	7,82
pH-Wert nach 24h	7,74	7,77	7,81	7,8	7,8	7,79	7,72	7,83	7,8	7,79	7,79	7,76
Viskosität / s DIN4	26	26	26	27	26	28	27	27	28	26	27	27
Viskosität nach 24h / s DIN4	27	27	28	29	29	29	30	28	29	28	29	30
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	1	2	1	1	2	2	3	1	1	1	1	2
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	28	28	28	28	28	30	30	29	28	28	30	28
Schichtdicke CC (µm)	42	42	43	43	38	39	39	39	40	40	41	40
Läuferneigung (µm)	18	18	20	18	21	20	23	17	18	22	19	21
sagging index (µm)	18	19	20	19	22	20	23	17	18	22	20	21
Kocher (µm)	19	18	20	18	20	21	20	20	20	22	19	21
Nadelstiche (µm)	21	20	23	22	21	21	23	20	21	22	22	23
Nadelstiche	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Overspray Absorption (delta L)	4,9	5,1	5,2	5	3,1	3,6	3,2	4	3,9	4,1	4,4	3,8
Farton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	8	keine	7	6	7	7	7	7	6	6	keine	7
Start Steigung LW/SW (µm)	15	15	14	15	11	12	11	13	13	15	14	12
Benetzung LWmin	2	2	2	2	2	1	1	1	2	1	1	1
Benetzung Swmin	3	3	3	3	3	2	2	2	3	2	2	3
Wettingpoint LWmin (µm)	10	10	10	11	10	9	8	10	10	10	10	10
Wettingpoint Swmin (µm)	10	10	11	10	10	10	8	10	11	10	10	10
Lackstand LWmin	2 - 2	2 - 2	2 - 2	2 - 2	2 - 2	1 - 1	1 - 1	1 - 1	2 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1
Mikro-Struktur	2	2	2	2	2	1	1	1	1,5	1	1	1
Lackstand Swmin	3 - 5	3 - 6	3 - 5	3 - 5	3 - 7	2 - 5	2 - 6	2 - 5	3 - 5	2 - 4	2 - 5	3 - 5
Orange Peel	4	4,5	4	4	5	3,5	4	3,5	4	3	3,5	4

Anhang 6: FAS-Auswertung der PUR-Prüfung für die Raman-Methode

	PUR 13	PUR 14	PUR 15	PUR 16	PUR 17	PUR 18	PUR 19	PUR 20	PUR 21	PUR 22	PUR 23	PUR 24
Datum	30.10.01	30.10.01	30.10.01	30.10.01	05.11.01	05.11.01	05.11.01	05.11.01	05.11.01	06.11.01	06.11.01	06.11.01
Daotan 1686	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576
Pur 413	4173521	4175935	4175936	4175937	4185322	4185643	4185644	4188599	4188600	4188601	4188602	4167752
Viscalex HV30	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518
Maprenal MF 900	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332
pH-Wert	7,87	7,83	7,87	7,88	7,98	7,84	7,86	7,88	7,87	7,88	7,83	7,76
pH-Wert nach 24h	7,81	7,78	7,82	7,84	7,97	7,84	7,85	7,86	7,85	7,84	7,82	7,78
Viskosität / s DIN4	26	30	26	27	32	29	26	28	26	27	26	26
Viskosität nach 24h / s DIN4	29	34	28	29	34	32	28	30	28	29	28	28
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	3	3	2	2	3	3	4	3	3	3	3	3
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	28	25	26	27	27	27	26	26	26	25	26	26
Schichtdicke CC (µm)	39	39	40	40	43	43	43	44	43	41	41	42
Läuferneigung (µm)	18	23	19	17	23	22	16	20	17	19	16	16
sagging index (µm)	18	23	20	17	23	22	17	20	17	19	16	17
Kocher (µm)	21	22	22	18	17	22	18	19	17	20	18	18
Nadelstiche (µm)	21	21	22	21	17	22	19	19	21	20	21	20
Nadelstiche	<200	<100	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Overspray Absorption (delta L)	3,8	2,8	4,2	4,2	2,8	2,8	3,6	3,3	4,6	2,8	3,3	3
Farton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	7	7	6	7	keine	6	keine	keine	8	8	8	9
Start Steigung LW/SW (µm)	13	12	13	14	12	14	16	14	16	20	17	18
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Benetzung Swmin	3	4	2	2	2	2	3	2	2	3	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	8	10	9	9	8	9	9	9	8	8	9	9
Wettingpoint Swmin (µm)	8	10	9	9	9	9	10	9	8	8	9	9
Lackstand LWmin	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 1	1 - 2	1 - 1	1 - 2	1 - 2
Mikro-Struktur	1	1	1	1	1,5	1,5	1,5	1	1,5	1	1,5	1,5
Lackstand Swmin	3 - 5	4 - 6	2 - 4	2 - 6	2 - 7	2 - 4	3 - 5	2 - 6	3 - 5	3 - 4	3 - 5	3 - 5
Orange Peel	4	5	3	4	4,5	3	4	4	4	3,5	4	4

Anhang 6: FAS-Auswertung der PUR-Prüfung für die Raman-Methode

	PUR 25	PUR 26	PUR 27	PUR 28	PUR 29	PUR 30
Datum	07.11.01	07.11.01	07.11.01	07.11.01	07.11.01	19.11.01
Daotan 1686	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576	2111576
Pur 413	4162188	4160088	4160089	4158140	4158138	4190167
Viscalex HV30	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518	2111518
Maprenal MF 900	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332	2111332
pH-Wert	7,78	7,82	7,77	7,85	7,84	7,82
pH-Wert nach 24h	7,72	7,78	7,73	7,8	7,81	7,79
Viskosität / s DIN4	26	24	25	26	24	28
Viskosität nach 24h / s DIN4	28	26	26	28	25	29
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	2	4	3	3	2	3
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	27	23	26	25	23	26
Schichtdicke CC (µm)	43	44	42	43	44	43
Läuferneigung (µm)	18	16	17	16	13	17
sagging index (µm)	18	16	17	16	12	17
Kocher (µm)	21	18	20	19	18	19
Nadelstiche (µm)	22	22	23	22	20	19
Nadelstiche	<200	<200	<200	<200	<200	<200
Overspray Absorption (delta L)	3,4	2,9	2,5	2,7	3	3,7
Farton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	keine	8	7	8	keine	7
Start Steigung LW/SW (µm)	15	18	18	16	17	12
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1
Benetzung Swmin	2	3	2	2	2	2
Wettingpoint LWmin (µm)	9	10	9	8	9	10
Wettingpoint Swmin (µm)	9	10	9	8	9	10
Lackstand LWmin	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1
Mikro-Struktur	1	1	1	1	1	1
Lackstand Swmin	2 - 4	3 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 3	2 - 6
Orange Peel	3	3,5	3	3	2,5	4

ANHANG 7: Raman-Spektren der PUR-Chargen

Anhang 8: FAS-Auswertung der Nasslack-Prüfung für die MIR/ATR-Methode

	Prüflack86	Prüflack87	Prüflack88	Prüflack89	Prüflack90	Prüflack91	Prüflack92	Prüflack93	Prüflack94
Datum	13.02.02	13.02.02	13.02.02	13.02.02	14.02.02	14.02.02	14.02.02	18.02.02	18.02.02
Daotan 1686	2121928	2121928	2121928	2121928	2121928	2122267	2122267	2122267	2122664
PUR 413	4209583	4209583	4209584	4209584	4209586	4209586	4209587	4209587	4209587
Viscalex HV30	4211690	4212837	4212837	4213073	4213073	4213073	4213073	4213077	4213077
Maprenal MF 900	2121581	2121581	2121581	2121581	2121581	2121581	2121581	2121581	2121581
pH-Wert	7,75	7,81	7,81	7,71	7,75	7,72	7,76	7,83	7,81
pH-Wert nach 24h	7,7	7,76	7,78	7,71	7,71	7,71	7,79	7,75	7,74
Viskosität / s DIN4	28	27	26	26	26	27	27	27	26
Viskosität nach 24h / s DIN4	29	28	28	27	28	29	29	28	28
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	1	3	4	2	3	1	1	5	4
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	28	28	26	28	29	28	28	30	30
Schichtdicke CC (µm)	45	46	45	47	44	43	44	43	43
Läuferneigung (µm)	19	17	17	17	19	18	21	20	20
sagging index (µm)	19	17	17	16	19	18	21	19	20
Nadelstiche (µm)	21	21	25	22	25	26	23	27	27
Nadelstiche	<200	<200	<100	<150	<200	<200	<200	<200	<200
Kocher (µm)	21	16	17	16	17	18	17	19	20
Overspray Absorption (delta L)	3,9	4,6	2	3,9	4,5	4,2	4,3	4,7	4,3
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	6	9	6	8	9	9	8	9	8
Start Steigung LW/SW (µm)	15	13	13	13	12	13	12	13	13
Benetzung LWmin	1	1	1	2	1	1	1	1	1
Benetzung SWmin	3	2	3	3	3	3	2	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	7	8	7	8	10	10	9	10	10
Wettingpoint SWmin (µm)	8	9	8	9	10	10	10	10	10
Lackstand LW (µm)	1 - 1	1 - 3	1 - 1	2 - 3	1 - 2	1 - 3	1 - 2	1 - 1	1 - 1
Mikro-Struktur	1	2	1	2,5	1,5	2	1,5	1	1
Lackstand SW (µm)	3 - 4	2 - 10	3 - 7	3 - 13	3 - 12	3 - 12	2 - 12	3 - 8	3 - 5
Orange peel	3,5	6	5	8	7,5	7,5	7	5,5	4

Anhang 8: FAS-Auswertung der Nasslack-Prüfung für die MIR/ATR-Methode

	Prüflack95	Prüflack96	Prüflack97	Prüflack98	Prüflack99	Prüflack100	Prüflack101	Prüflack102	Prüflack103
Datum	18.02.02	21.02.02	21.02.02	21.02.02	25.02.02	25.02.02	26.02.02	26.02.02	26.02.02
Daotan 1686	2122664	2122664	2122900	2122900	2123301	2122900	2123301	2123301	2123561
PUR 413	4211798	4211798	4211798	4211800	2411800	4214890	4214890	4213978	4213978
Viscalex HV30	4213077	4213077	4213077	4213077	4213077	4213077	4215813	4215813	4215813
Maprenal MF 900	2121581	2122606	2122606	2122606	2122606	2122606	2122606	2122606	2122606
pH-Wert	7,81	7,77	7,76	7,74	7,71	7,71	7,8	7,8	7,77
pH-Wert nach 24h	7,74	7,71	7,69	7,68	7,71	7,7	7,71	7,76	7,78
Viskosität / s DIN4	26	26	27	26	27	27	26	25	25
Viskosität nach 24h / s DIN4	27	28	29	28	28	28	28	26	26
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	3	2	4	3	1	5	4	5	4
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	29	30	31	31	28	32	32	30	32
Schichtdicke CC (µm)	43	45	45	46	43	42	44	45	45
Läuferneigung (µm)	18	17	21	19	19	19	20	18	18
sagging index (µm)	16	17	21	19	19	19	20	19	18
Nadelstiche (µm)	23	22	21	19	21	19	21	22	20
Nadelstiche	<200	<200	<150	<200	<150	<150	<200	<150	<150
Kocher (µm)	19	20	18	17	19	18	17	19	20
Overspray Absorption (delta L)	5,5	4,7	4,7	4,8	4,1	4,1	4,2	5,5	4,8
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	10	8	10	8	8	10	8	9	8
Start Steigung LW/SW (µm)	13	17	15	16	15	15	13	15	15
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	2	1	1	1
Benetzung SWmin	3	4	4	4	3	3	3	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	10	8	10	10	10	10	9	9	9
Wettingpoint SWmin (µm)	10	8	10	10	10	10	10	10	11
Lackstand LW (µm)	1 - 2	1 - 1	1 - 2	1 - 2	1 - 1	2 - 2	1 - 2	1 - 1	1 - 2
Mikro-Strukture	1,5	1	1,5	1,5	1	2	1,5	1	1,5
Lackstand SW (µm)	3 - 8	4 - 6	4 - 6	4 - 6	3 - 6	3 - 8	3 - 8	3 - 6	4 - 7
Orange peel	5,5	5	5	5	4,5	5,5	5,5	4,5	5,5

Anhang 8: FAS-Auswertung der Nasslack-Prüfung für die MIR/ATR-Methode

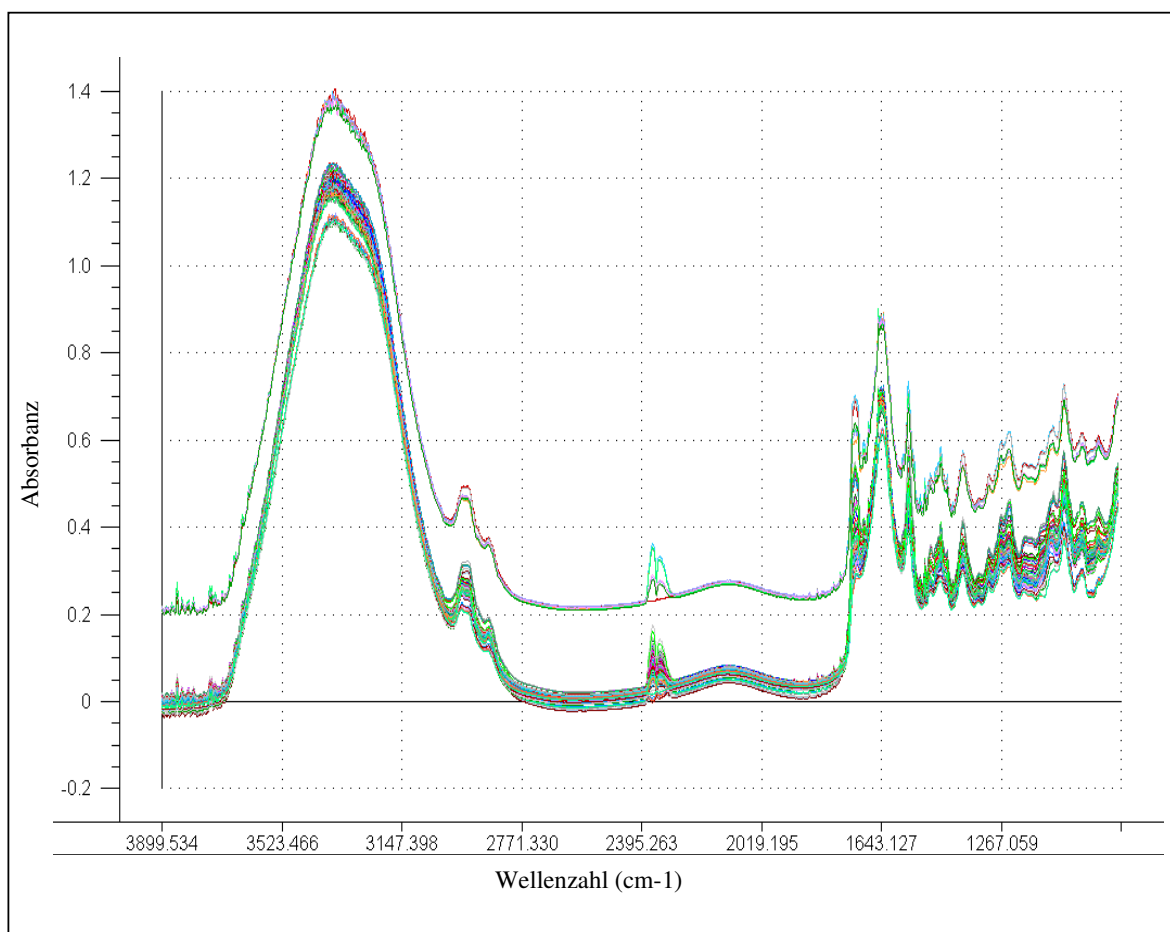
	Prüflack104	Prüflack105	Prüflack107	Prüflack108	Prüflack109	Prüflack110	Prüflack112	Prüflack113	Prüflack114
Datum	27.02.02	27.02.02	04.03.02	04.03.02	05.03.02	05.03.02	05.03.02	06.03.02	06.03.02
Daotan 1686	2123561	2123561	2123965	2123965	2123965	2124280	2124280	2124280	2124280
PUR 413	4204024	4204024	4213979	4214891	4214891	4214891	4217133	4217133	4214892
Viscalex HV30	4215813	4215815	4215815	4215815	4215814	4215814	4215814	4215814	4215814
Maprenal MF 900	2122606	2122606	2122606	2122606	2122606	2122606	2122606	2124425	2124425
pH-Wert	7,87	7,87	7,79	7,78	7,89	7,9	7,95	7,96	7,94
pH-Wert nach 24h	7,78	7,79	7,83	7,81	7,9	7,82	7,89	7,85	7,84
Viskosität / s DIN4	26	26	25	27	26	26	26	27	28
Viskosität nach 24h / s DIN4	27	27	27	28	28	27	27	27	28
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	2	2	2	2	4	4	3	2	3
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	30	30	30	31	33	29	27	28	28
Schichtdicke CC (µm)	43	43	41	42	42	42	42	38	40
Läuferneigung (µm)	18	17	20	20	20	20	20	21	20
sagging index (µm)	18	18	20	20	20	20	20	21	20
Nadelstiche (µm)	20	22	21	22	23	21	20	22	24
Nadelstiche	<200	<200	<200	<150	<150	<50	<150	<100	<50
Kocher (µm)	20	19	21	20	19	18	20	22	21
Overspray Absorption (delta L)	4,3	4,8	4,1	3,6	4,4	3,5	4,7	4	3,8
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	7	9	9	10	10	8	8	9	8
Start Steigung LW/SW (µm)	16	15	14	19	16	14	16	13	14
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Benetzung SWmin	3	3	3	4	4	3	3	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	8	9	11	11	12	8	9	9	10
Wettingpoint SWmin (µm)	10	10	11	10	12	8	10	10	10
Lackstand LW (µm)	1 - 2	1 - 1	2 - 1	2 - 1	3 - 2	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1
Mikro-Strukture	2	1	1,5	1,5	2,5	1	1	1	1
Lackstand SW (µm)	3 - 7	3 - 8	4 - 4	4 - 4	8 - 7	3 - 5	3 - 4	3 - 4	3 - 4
Orange peel	5	5,5	4	4	7,5	4	3,5	3,5	3,5

Anhang 8: FAS-Auswertung der Nasslack-Prüfung für die MIR/ATR-Methode

	Prüflack115	Prüflack116	Prüflack117	Prüflack118	Prüflack119	Prüflack120	Prüflack121	Prüflack122	Prüflack123
Datum	06.03.02	11.03.02	11.03.02	11.03.02	12.03.02	12.03.02	13.03.02	13.03.02	20.03.02
Daotan 1686	2124280	2124691	2124691	2124691	2124691	2124959	2124959	2124959	2124959
PUR 413	4217134	4213979	4213979	4213979	4217135	4217135	4218884	4218884	4218885
Viscalex HV30	4215814	4215815	4217631	4217631	4215814	4215814	4215814	4217632	4217631
Maprenal MF 900	2124425	2122606	2122606	2124428	2124425	2124425	2124425	2124425	2124425
pH-Wert	7,89	7,82	7,85	7,81	7,96	7,92	7,93	7,85	7,82
pH-Wert nach 24h	7,83	7,82	7,77	7,75	7,93	7,92	7,8	7,65	7,8
Viskosität / s DIN4	25	26	25	25	25	25	25,5	27	26
Viskosität nach 24h / s DIN4	26	26	26	26	26	26	27	29	28
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	2	3	4	4	4	3	3	2	2
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	26	27	28	27	25	27	28	25	28
Schichtdicke CC (µm)	40	40	40	40	38	39	38	39	37
Läuferneigung (µm)	20	21	18	21	20	18	18	18	20
sagging index (µm)	20	21	19	21	21	18	18	19	20
Nadelstiche (µm)	22	18	20	22	20	19	23	20	21
Nadelstiche	<200	<150	<200	<200	<100	<100	<150	<200	<100
Kocher (µm)	20	18	19	21	22	22	23	20	20
Overspray Absorption (delta L)	3,9	3,2	3,9	4	4,4	4,5	4	2,8	3,5
Farbton L25° MM	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	8	7	9	8	keine	7	8	7	9
Start Steigung LW/SW (µm)	14	13	15	12	19	12	14	14	16
Benetzung LWmin	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Benetzung SWmin	3	3	3	2	3	2	3	3	3
Wettingpoint LWmin (µm)	10	10	9	10	9	9	9	9	10
Wettingpoint SWmin (µm)	10	10	10	10	10	10	10	9	10
Lackstand LW (µm)	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1	1 - 1
Mikro-Strukture	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Lackstand SW (µm)	3 - 5	3 - 5	3 - 6	2 - 5	3 - 3	2 - 4	3 - 4	3 - 5	3 - 5
Orange peel	4	4	4,5	3,5	3	3	3,5	4	4

Anhang 8: FAS-Auswertung der Nasslack-Prüfung für die MIR/ATR-Methode

	Prüflack124	Prüflack125
Datum	20.03.02	20.03.02
Daotan 1686	2125400	2125400
PUR 413	4218885	4218885
Viscalex HV30	4217631	4217633
Maprenal MF 900	2124425	2124425
pH-Wert	7,74	7,8
pH-Wert nach 24h	7,71	7,78
Viskosität / s DIN4	25	26
Viskosität nach 24h / s DIN4	27	29
Schichtdickenkeil BC Anfang (µm)	5	1
Schichtdickenkeil BC Ende (µm)	26	29
Schichtdicke CC (µm)	33	33
Läuferneigung (µm)	20	22
sagging index (µm)	20	22
Nadelstiche (µm)	21	23
Nadelstiche	<100	<200
Kocher (µm)	21	22
Overspray Absorption (delta L)	3,8	3,2
Farbton L25° MM	nio	nio
Deckfähigkeit (µm)	7	6
Start Steigung LW/SW (µm)	12	13
Benetzung LWmin	1	1
Benetzung SWmin	2	3
Wettingpoint LWmin (µm)	10	10
Wettingpoint SWmin (µm)	10	9
Lackstand LW (µm)	1 - 1	1 - 1
Mikro-Struktur	1	1
Lackstand SW (µm)	2 - 5	3 - 6
Orange peel	3,5	4,5

ANHANG 9: MIR/ATR-Spektren der Nasslacke

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name : NGUYEN-TRUNG Tin
Geburtsdatum : 07.03.73 in Tan Son Hoa (Vietnam)
Familiestand : ledig

SCHULBILDUNG

1979-1984 : Gemeinschaftsgrundschule, Mulhouse (Frankreich)
1984-1989 : Städt. Gemeinschaftshauptschule, Mulhouse (Frankreich)
1989-1991 : Gymnasium Jeanne d'Arc, Mulhouse (Frankreich)
Abschluss: Abitur mit naturwissenschaftlichen Schwerpunkten

HOCHSCHULSTUDIUM UND PROMOTION

1991-1994 : Naturwissenschaftliches Grundstudium an der Universität Haute-Alsace in Mulhouse (Frankreich)
1994-1996 : Hauptstudium im Fach Physikalische Chemie an der Universität Haute-Alsace in Mulhouse (Frankreich)
1996-1997 : Vorbereitung an der Doktorarbeit an der Universität Louis Pasteur in Strassburg (Frankreich)
1998-1999 : Abschluß als Diplom-Chemiker im Fach Polymerchemie an der Universität Haute-Alsace in Mulhouse (Frankreich)
2000-2003 : Promotion an der Universität Essen, Institut für Physikalische Chemie (Prof. Dr. H.W. Siesler) in Zusammenarbeit mit DuPont Performance Coatings GmbH (Wuppertal) (*mündliche Prüfung: 25.02.2004*)

PRAKTIKA

05/1996 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Pharmazie-Fakultät in Chatenay-Malabry (Frankreich) in dem Labor der analytischen Chemie
1996-1997 : Wissenschaftlicher Mitarbeit an der Chemie-Fakultät in Strassburg (Frankreich) in dem Labor der Kinetik und Analytik
04-08/1999 : Diplomarbeit bei der Firma Les Produits Mauler in Kingersheim (Frankreich) in der Abteilung Forschung und Entwicklung